

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.

Clauß, 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 Clauß³⁾ 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 Clauß'schen Vorschrift werde ich an geeigneten Stellen dieser Mitteilung eingehen.

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

beschriebenen, höchst sinnreichen Verfahren gearbeitet wurde. Das Resultat war außerordentlich befriedigend, denn Herr H. Z w i c k e r wies nach, daß das pulverförmige, von Heraeus gütigst überlassene Ruthenium durch fremde Metalle nicht im geringsten verunreinigt war.

Die erste Versuchsreihe erstreckte sich auf die Beantwortung der Frage, ob metallisches Ruthenium in jeder Form gleichmäßig zu Kaliumruthenat oxydiert werden könne. Es wurde erkannt, daß geschmolzenes Ruthenium von einem Kaliumhydroxyd-Kaliumnitratgemische im Schmelzflusse nur äußerst langsam angegriffen wird, während das pulverförmige Metall sehr schnell in Lösung zu bringen ist; wenn nicht mehr als 4—5 g Rutheniumpulver angewandt werden, ist die Reaktion meist schon in einer Viertelstunde zu Ende geführt.

Aus bekannten Gründen erwies sich die Verwendung einer flachen Silberschale an Stelle des Silbertiegels empfehlenswert.

Weiter sind zahlreiche Versuche angestellt worden, um zu entscheiden, ob das von C l a u s empfohlene Gemisch von Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat, oder das von J a s. L e w i s H o w e⁶⁾ ausgearbeitete Verfahren, nach dem das Metall im Nickeltiegel, mit der drei- bis vierfachen Menge von Natriumperoxyd gemischt und unter gelegentlichem Umrühren so lange erwärmt wird, bis die Masse halbfüssig ist, für die Umwandlung von Ruthenium in Kaliumruthenat vorzuziehen sei. Herr F. F a l c o hat der Lösung dieser Frage viel Zeit und Aufmerksamkeit geschenkt, da ja L e i d i é und Q u e n n e s s e n⁷⁾ die Verwendung von Natriumperoxyd ebenfalls empfehlen; er hat nachgewiesen, daß bei der Oxydation von Ruthenium mit Natriumperoxyd im Nickeltiegel eine erhebliche Menge von Nickel gelöst wird, die man entfernen muß, und daß der notwendige, schon von J a s. L e w i s H o w e vorgeschriebene Überschuß von Natriumperoxyd sich bei dem Auflösen des gebildeten Natriumruthenats in Wasser störend bemerkbar macht; trotz energischer Kühlung mit Eis tritt bei dem Lösungsprozesse eine so große Wärmeentwicklung auf, daß sich ein beträchtlicher Teil des Ruthenats wieder zersetzt. So angenehm die Verwendung von Natriumperoxyd ist, und so schnell auch die Oxydation des Metallpulvers erfolgt, wir haben uns schließlich doch für die Arbeitsweise von C l a u s, also für das Gemenge von Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat entschieden.

Die nun folgende Versuchsreihe bezweckte, das für die Darstellung von Kaliumruthenat günstigste Verhältnis zwischen dem Metallpulver und den beiden Kaliunverbindungen zu ermitteln. Hier wurde zunächst gefunden, daß es nicht vorteilhaft ist, pulverförmiges Ruthenium direkt mit Kaliumhydroxyd und Salpeter zusammenzuschmelzen, da die Masse im Augenblick des Schmelzens ins Schäumen kommt, und somit Verluste an kostbarem Material nur schwer zu vermeiden sind. Es empfiehlt sich auch nicht, das Metallpulver mit dem Kaliumnitrat, gut gemischt in kleinen Anteilen, dem geschmolzenen Kaliumhydroxyd zuzufügen, da das Schäumen der Masse durch diese Versuchsanordnung

auch nicht verhindert werden kann. Sehr ruhig aber verläuft der Prozeß, wenn man zunächst in der Silberschale die nötige Menge von Kaliumhydroxyd schmilzt und in die Schmelze nach und nach abwechselnd Kaliumnitrat und Rutheniumpulver in kleinen Anteilen einträgt. Durch diese Anordnung wird der Aufschluß des Rutheniums sehr schnell und absolut ruhig bewirkt. Ein Überschuß von Kaliumnitrat ist zwecklos, da das im Überschusse zugesetzte Oxydationsmittel, wie wir oft beobachtet haben, nicht gelöst wird, sondern in Form von glänzenden Flitterchen in der geschmolzenen Masse umherschwimmt; es läßt sich zwar durch Zugabe von mehr Kaliumhydroxyd in Lösung bringen, doch erweist sich beides für den eigentlichen Oxydationsprozeß als nutzlos. Aus der großen Anzahl der von uns ausgeführten Versuche ist zu schließen, daß 4 Teile pulverförmiges Ruthenium nicht mehr als 33 Teile Kaliumhydroxyd und 4 Teile Kaliumnitrat bedürfen, um quantitativ in Kaliumruthenat übergeführt zu werden. Wir wenigstens haben unter Einhaltung dieser Bedingungen immer zufriedenstellende Resultate erhalten.

Da Kaliumruthenat ziemlich hygroskopisch ist, muß die Schmelze schnell abgekühlt werden. C l a u s hat zu diesem Zwecke vorgeschlagen, die flüssige Masse in eine Eisenschale auszugeßen, und auch wir haben bei den ersten Versuchen so gearbeitet; später hat Herr F. F a l c o das Verfahren dahin modifiziert, daß er die Schmelze in eine sauber gereinigte, gußeiserne Rinne ausgoß, die einen etwas geringeren Durchmesser als der Tubus der später verwendeten Retorte besitzt, und sie darin erkalten ließ. Die so sehr schnell erkaltete Masse läßt sich aus einer solchen Rinne sehr leicht herausklopfen und zerfällt dabei in einzelne, längliche Stücke, die sich infolge ihres geringen Durchmessers bequem in die Retorte einfüllen lassen. So wird eine Zersetzung des Materials nach Möglichkeit vermieden, und andererseits bleibt das wenig angenehme Zerkleinern der äußerst harten und hygroskopischen Masse erspart. Für Zwecke einer Atomgewichtsbestimmung müßte aber eine Berührung der Schmelze mit Eisen vermieden werden. Herr H. Z w i c k e r hat daher versucht, die Schmelze durch Eintauchen der Silberschale in eiskaltes Wasser schnell abzukühlen, und gefunden, daß sich der Schmelzkuchen unter solchen Bedingungen ebenfalls leicht, aber nur in einem Stücke entfernen läßt. Man muß dann entweder mit sehr viel geringeren Substanzmengen arbeiten, oder die sich von der Schale leicht loslösende Masse in einer Porzellanreibschale schnell zerkleinern.

Die Verarbeitung jeder einzelnen Schmelze ist nicht zu empfehlen; wir haben zur Erzielung guter Ausbeuten immer eine größere Menge von Ruthenium in kleinen Portionen in Kaliumruthenat übergeführt, die erkalteten Massen im Exsiccator gesammelt und die Lösung und Behandlung mit Chlor erst vorgenommen, wenn 15—20 g Metall aufgeschlossen worden waren. Die einzelnen Stücke erst in Wasser zu lösen, und die so erhaltene Flüssigkeit dann in die Retorte zu gießen, hat sich wegen der Leichtzersetzung des gelösten Ruthenats ebenfalls nicht als zweckmäßig erwiesen; die bekannte Zersetzung der Ruthenatlösung kann, wie wir fanden, größtenteils ganz bequem dadurch verhindert werden, daß man die Lösung der Schmelze

⁶⁾ J. Am. Chem. Soc. 23, 777 (1901).

⁷⁾ Bll. Soc. chim. [3] 27, 179 (1902).

erst in der Retorte selbst vornimmt, umso mehr als unter solchen Umständen auch eine viel geringere Menge von Wasser zur Lösung des Materials hinreicht.

Bei der nun folgenden Einwirkung von Chlor auf die Ruthenatlösung haben wir uns bei den ersten Versuchen ganz genau an die Vorschriften von Claus gehalten. Der Hals einer tubulierten Retorte, die zur Hälfte mit der Ruthenatlösung angefüllt war, wurde mit einem etwa 1 m langen Glasrohr in der Weise verbunden, daß er soweit als möglich in das Rohr hineinragte. Man legte das Glasrohr in eine etwa 95 cm lange, mit Eis und Kochsalz angefüllte Blechwanne und ließ das Ende der Röhre in einen Glasballon münden, der zur Hälfte mit 30%iger Kalilauge beschickt war. Leitete man nun durch den Tubus der Retorte mit großer Geschwindigkeit Chlor ein, so wurde der Retorteninhalt so beträchtlich erhitzt, daß das nach einiger Zeit gebildete Tetroxyd, ohne daß äußere Wärmezufuhr nötig gewesen wäre, in Form von goldgelb gefärbten Tröpfchen überdestillierte, die in der gekühlten, langen Röhre zu einer rötlichgelb gefärbten, krystallinischen Masse erstarrten. Nach einiger Zeit ließ die Bildung der Tröpfchen, die sich übrigens in äußerst charakteristischer Weise auf der Oberfläche der Ruthenatlösung hin und her bewegen, nach. Man erwärmt alsdann den Retorteninhalt, ohne den Chlorstrom abzustellen, auf etwa 80—90° und konnte so noch beträchtliche Mengen von Tetroxyd übertreiben. Nach etwa 1—2 Stunden traten in der Vorlage die von Claus beobachteten, gelbgefärbten Dämpfe auf; in diesem Augenblitche wurde die Operation unterbrochen, da sie dann, wie wir in Übereinstimmung mit Claus fanden, praktisch als beendet anzusehen ist. So kann die Menge des in Lösung befindlichen Rutheniums quantitativ allerdings nicht in Form von Rutheniumtetroxyd gewonnen werden. Claus hat schon darauf hingewiesen, daß man nach Beendigung der Operation aus dem Retorteninhalt durch Alkohol noch Rutheniumsauerstoffverbindungen abscheiden kann, und alle unsere Versuche haben die Richtigkeit dieser Beobachtung ergeben.

Die Krystalle wurden, nachdem der Apparat auseinander genommen worden war, aus der Röhre mit lauwarmem Wasser herausgespült und in später noch zu beschreibender Weise weiter behandelt.

Schon bei den ersten Versuchen überzeugte uns der charakteristische, aufdringliche Geruch nach Rutheniumtetroxyd, der bei unseren Arbeiten das Laboratorium erfüllte, davon, daß wir unter Verlust arbeiteten. Es ist klar, daß eine Versuchsanordnung, wie die von Claus vorgeschlagene und von uns zunächst verwendete, absolut nicht geeignet ist, den Dämpfen Austritt zu verwehren. Da Kork- oder Gummiverbindungen infolge der ungemein stark oxydierenden Eigenschaften des Rutheniumtetroxyds zur Dichtung der Apparatur nicht verwendet werden können, brachte Claus überhaupt keine Verbindungsstücke an, und auch wir verfuhren zunächst so, da wir ja noch keine Erfahrungen über die Eigenschaften des Rutheniumtetroxyds hatten sammeln können. Auch bei dem Lösen des in der langen Glasröhre kondensierten Reaktionsprodukts in warmem Wasser trat der Geruch nach sich verflüchtigendem Tetroxyd in-

tensiv auf; ein Zeichen dafür, daß auch hierbei bemerkenswerte Substanzerluste nicht zu vermeiden sind, wenn man nicht anders verfährt. Zu alledem gesellte sich noch ein äußerst bedenklicher und schwerwiegender Übelstand; während einzelne meiner Herren Mitarbeiter, mit denen ich meine ersten Untersuchungen über Ruthenium ausgeführt habe, ebensowenig als ich selbst von Rutheniumtetroxyd irgendwie angegriffen wurden, hatten andere unter den Dämpfen des Tetroxyds gesundheitlich recht schwer zu leiden. Ich werde hierauf noch weiter unten zu sprechen kommen.

Alle diese Tatsachen erheischen dringend eine Verbesserung der Apparatur. Die Anforderungen, denen eine Apparatur zur Darstellung von Rutheniumtetroxyd hauptsächlich und unbedingt entsprechen mußte, waren die, daß er einerseits vollkommen gasdicht schließen und andererseits, wenn irgend möglich, den Reinigungs- und Lösungsprozeß des Tetroxyds gestatten mußte, ohne daß die Krystalle aus dem Apparat herausgespült zu werden brauchten. Da das Tetroxyd durch die minimalsten Spuren von kohlenstoffhaltiger Substanz reduziert wird, mußten sämtliche Verbindungsstücke der Apparatur durch gasdicht schließende Glasschliffe bewirkt werden; auch das zur Einleitung von Chlor dienende Glasrohr mußte in solcher Weise in den Tubus der Retorte eingepaßt werden.

Da zahlreiche Versuche bewiesen, daß die von Claus vorgeschlagene Apparatur sich in solcher Weise nicht verbessern ließ — es war unmöglich, sie infolge der vielen notwendigen Glasschliffe handlich zu erhalten —, und manche Übelstände der genannten Art nicht zu vermeiden waren, habe ich mit Herrn H. Zwick er einen unsern Wünschen entsprechenden Apparat (s. Fig.) konstruiert, der im folgenden kurz beschrieben werden soll.

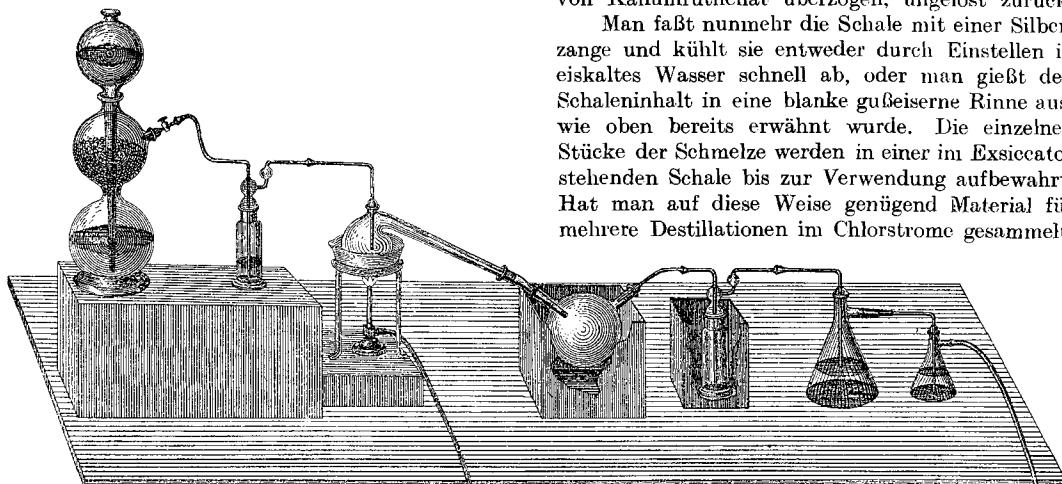
Chlor wird in einem Kippischen Apparate aus Chlorkalk und Salzsäure entwickelt und in einer Waschflasche mit etwas Wasser gewaschen. Das Gas tritt durch ein in den Tubus der nun folgenden Retorte eingeschliffenes, möglichst weit gewähltes Glasrohr in die Ruthenatlösung ein. Wir verwandten ein Einleitungsrohr von möglichst großem Durchmesser, um eine Verstopfung zu verhindern.

Die Wahl der Größenverhältnisse der Retorte war durch die folgenden Umstände bedingt: die wässrige Lösung des Kaliumruthenats zersetzt sich sehr schnell, oft innerhalb weniger Minuten; es erwies sich daher als äußerst zweckdienlich, die einzelnen Stücke der erkalteten Schmelze durch den entsprechend weit gewählten Tubus in die Retorte einzufüllen und erst, wenn die ganze Apparatur sonst vollständig zusammengesetzt ist, mit Wasser zu übergießen, um dann sofort mit dem Einleiten von Chlor zu beginnen. So konnte die zur Lösung notwendige Menge von Wasser auf das Mindestmaß beschränkt werden, und andererseits erwiesen sich die so erzielten Ausbeuten an Tetroxyd immer als bedeutend besser, als beim Einfüllen der vorher dargestellten Lösung; damit stand im Einklange, daß auch der nach Beendigung der Operation in der Retorte verbleibende Rückstand stets viel geringer war. Es hat sich auch bei neueren Untersuchungen als zweckmäßig erwiesen, eine Retorte von $1\frac{1}{4}$ l Inhalt zu benutzen.

Die unhandliche, lange Glasröhre, von der oben

berichtet wurde, ersetzen wir durch einen mit zwei Glasschliffen versehenen Rundkolben, der bis an die Schliffe in eine Mischung von Eis und Kochsalz eingebettet wurde. Durch ein weites Zwischenstück, dessen verjüngtes, etwa $1\frac{1}{2}$ cm weites Ende bis über die Hälfte in den soeben genannten, doppelhalsigen Kolben von etwa 2 l Inhalt hineinragt, wird die Retorte mit dieser, zur Verdichtung des Tetroxyds dienenden Vorlage verbunden.

Der Retortenhals und das Verbindungsstück erfuhren eine immer zunehmende Neigung, damit der Abfluß des sich schon im Verbindungsstücke teilweise zu Tröpfchen verdichtenden Tetroxyds erleichtert werden konnte. Durch die von uns gewählte, relativ große Weite des Rohres ist eine Verstopfung, wie man sie sonst bei einer gewöhnlichen Retorte beobachtet, vermieden. Sollte sich, was aber kaum vorkommt, Rutheniumtetroxyd in größeren Mengen bereits in dem Verbindungsstücke verdichten, so genügt ein vorsichtiges Befächeln des Glases mit einer kleinen, rußenden Flamme, um die Masse zum Schmelzen und somit in die Vorlage zu bringen.



Auch die am leichtesten flüchtigen, zuerst übergehenden Anteile werden in dem gut gekühlten, eine große Oberfläche bietenden Kolben verdichtet. Um aber jeden Verlust nach Möglichkeit zu vermeiden, schließt man an den doppelhalsigen Rundkolben noch eine, ebenfalls mit der Kältemischung umgebene Vorlage in Gestalt einer Waschflasche an, die durch ein etwas engeres, in den Kolben eingeschliffenes Glasrohr mit der ersten Vorlage in Verbindung steht. Dann folgt, ebenfalls durch Glasschliffe verbunden, eine mit Kalilauge etwa zur Hälfte angefüllte Waschflasche, und nach dieser noch ein mit verdünntem Alkohol beschicktes Glasgefäß, das so geformt ist, daß es mit der Wasserstrahluftpumpe direkt verbunden werden kann.

Das von uns ausgearbeitete Verfahren ist also folgendes:

Man schmilzt in einer flachen Silberschale 33 g reines Kaliumhydroxyd zusammen, löst in der Schmelze etwa 1 g Kaliumnitrat, von dem man sich 4 g genau abgewogen hat, und trägt auf die flüssige Masse feinst pulverisiertes Ruthenium, von dem ebenfalls 4 g genau abgewogen sind, vorsichtig und

in kleinen Anteilen auf. Das Metall wird von der Schmelze sogleich, und ohne daß die Masse ins Schäumen kommt oder spritzt, mit dunkelgrüner Farbe aufgenommen. Man fährt mit dem Auftragen von Rutheniumpulver fort, bis Spuren ungelöst bleiben, setzt dann abermals etwa 1 g Kaliumnitrat zu, streut wieder Metall auf und verfährt in dieser Art und Weise weiter, bis die abgewogene Menge Ruthenium verbraucht ist und die letzten Spuren des Metalls durch die letzten Reste der abgewogenen Menge Kaliumnitrat in der gewünschten Weise angegriffen worden sind.

Während der ganzen Operation wird die Schmelze durch einen Bunsenbrenner im Flusse erhalten; durch Regulieren der Flamme läßt sich der Schmelzprozeß derart leiten, daß einerseits eine zu lebhafte Sauerstoffentwicklung vermieden wird, andererseits aber die für eine ausgiebige Oxydation erforderliche Temperatur erhalten bleibt. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ stündigem Erhitzen fließt die Schmelze ganz ruhig; die Oxydation ist beendet, und nur wenn das Metall nicht ganz fein pulverisiert war, bleiben die größeren Partikel, mit einer Schicht von Kaliumruthenat überzogen, ungelöst zurück.

Man faßt nunmehr die Schale mit einer Silberzange und kühlst sie entweder durch Einstellen in eiskaltes Wasser schnell ab, oder man gießt den Schaleninhalt in eine blanke gußeiserne Rinne aus, wie oben bereits erwähnt wurde. Die einzelnen Stücke der Schmelze werden in einer im Exsiccator stehenden Schale bis zur Verwendung aufbewahrt. Hat man auf diese Weise genügend Material für mehrere Destillationen im Chlorstrome gesammelt,

so wird der Apparat in der durch die Figur veranschaulichten Weise zusammengesetzt und auf absolut dichten Verschluß geprüft.

Man öffnet jetzt die Retorte, läßt vorsichtig etwa 60 g der Schmelze hineingleiten, gibt ungefähr 150 g Wasser hinzu und verschließt den Apparat wieder, um sofort mit dem Einleiten von Chlor zu beginnen.

Die schon mehrmals erwähnte Leichtzersetzung des Ruthenats hat uns veranlaßt, eine außerordentlich große Anzahl von Versuchen darüber anzustellen, welche Temperatur das zur Lösung verwendete Wasser besitzen müsse. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Ruthenatlösung sich unter der Einwirkung eines mit großer Geschwindigkeit eingeleiteten Chlorstroms so hoch erhitzt, daß Rutheniumtetroxyd abdestilliert, ohne daß äußere Wärmezufuhr nötig wäre. Wir haben daher die Ausbeuten untereinander verglichen, die man erhält, wenn man zur Lösung des Ruthenats Wasser von verschiedenen Temperaturen anwendet. Hierbei zeigte es sich, daß warmes oder gar heißes Wasser die Zersetzung nur begünstigt, und daß es am vor-

teilhaftesten ist, wenn man die Schmelze in der Retorte mit kaltem Wasser übergießt und außerdem noch die bei der Einwirkung von Chlor auftretende Selbsterwärmung der Flüssigkeit durch Kühlung der Retorte mit kaltem Wasser anfangs mäßigt. Wir haben daher die Schale, in der die Retorte ruhte, mit kaltem Wasser angefüllt.

Wird nun ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, so löst sich die Schmelze leicht zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, erwärmt sich nach und nach, und in gleichem Maße erhöht sich auch die Temperatur des in der Schale befindlichen Kühlwassers. Die Lösung nimmt weiter eine blaugrüne Farbe an und bald bemerkt man, wie sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Tröpfchen in charakteristischer Weise hin und her bewegen und sich nach und nach zu größeren Tropfen vereinigen. Dann treten in dem geneigten Retortenhalse rotgelb gefärbte Dämpfe auf und verdichten sich teils schon im Retortenhalse, besonders aber in der mit der Kältemischung gekühlten Vorlage zu den Krystallen von Rutheniumtetroxyd. Sobald die Bildung des Tetroxyds nachläßt, erhitzt man das Wasser in der unter der Retorte angebrachten Schale allmählich auf 90° und später zum Sieden, wodurch die Ausbeute erhöht wird. So verläuft die Reaktion sehr schön regelmäßig⁸⁾.

Das Ende der Operation wird dadurch festgestellt, daß man, wenn sich der Prozeß zu verlangsamen scheint, die im Retortenhalse befindlichen ölichen Tropfen des Tetroxyds mit einer kleinen rußenden Flamme vorsichtig in die Vorlage übertreibt, dann den Retortenhals mit einem nassen Tuche bedeckt und nun abwartet, ob im Verlaufe von weiteren 10 Minuten eine Neubildung solcher Tröpfchen auftritt. Bei regulärem Verlaufe der Operation verschwindet mit den gelb gefärbten Tropfen gleichzeitig die charakteristische Farbe des Tetroxyds im Retortenhalse und macht der gelbgrüne Farbe des Chlors Platz.

Wenn nun die gesamte Menge des Rutheniumtetroxyds in die Vorlage übergeführt worden ist, beginnt die höchst unangenehme Arbeit des Auseinandernehmens des Apparats. Da man es mit chlorgeschwängerten Lösungen zu tun hat, und da andererseits nach den im Erlanger Laboratorium gesammelten Erfahrungen Manche gegen auch vollständig chlorfreies Rutheniumtetroxyd ganz außerdentlich empfindlich sind, sollte man sehr vorsichtig sein und folgendermaßen verfahren:

Man entfernt den Chlorentwicklungsapparat und die Waschflasche, gießt den in dem die Apparatur beschließenden Gefäße befindlichen Alkohol in die Retorte, die man nun, ohne das Verbindungsstück, das zur ersten Vorlage führt, zu lösen, abnimmt⁹⁾; dann füllt man das wieder eingeschaltete letzte Gefäß mit frischem Alkohol, verbindet es mit einer Wasserstrahlluftpumpe und saugt nun längere

⁸⁾ Sollte sich, was aber bei der von uns gewählten Weite des Chloreinleitungsrohres nur ganz selten beobachtet wurde, die Röhre infolge übermäßiger Salzabscheidung verstopfen, so genügt schnelles Erhitzen des Wassers in der Schale oder Einfüllen von heißem Wasser, um diesen Übelstand fast augenblicklich zu beseitigen.

⁹⁾ Man gibt den Inhalt der Retorte zu den Rückständen.

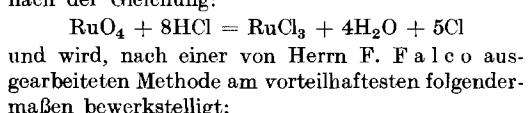
Zeit einen kräftigen Luftstrom durch den Apparat hindurch. Auf diese Weise wird das lästige Chlor aus dem Apparat selbst quantitativ entfernt, ohne daß Verluste an Tetroxyd entstehen, da etwa mit übergerissene Dämpfe in den Vorlagen vollständig zurückgehalten oder absorbiert werden.

Bei der weiteren Verarbeitung des Rutheniumtetroxyds kann es sich nunmehr um zwei Fälle handeln, den einen, in dem man das Tetroxyd selbst rein zu erhalten wünscht, und den andern, in dem man das Produkt in Ruthenihalogenid überzuführen beabsichtigt.

Im ersten, wohl nur sehr selten eintretenden Falle wird das im Verbindungsstück noch befindliche Tetroxyd mit lauwarmem Wasser in den Kolben hineingespült, dessen Innenwände man durch Ausschwenken mit ebenfalls lauwarmem Wasser von dem anhaftenden Tetroxyd befreit. Da Rutheniumtetroxyd schon bei sehr niedriger Temperatur — nach einem von Herrn H. Z w i c k e r ausgeführten, vorläufigen Versuche bei etwa 22,5° — schmilzt, sammelt sich die Hauptmenge der Masse auf dem Boden des doppelhalsigen Kolbens als schwere Flüssigkeit an und kann durch mehrfaches Umschütteln mit etwas lauwarmem Wasser vollkommen chlorfrei erhalten werden. Man gießt schließlich die chlorfreie, geschmolzene und von Feuchtigkeit soweit als möglich befreite Masse in einen kleinen Kolben über und sublimiert sie mehrmals im Vakuum, wobei man schließlich reines Rutheniumtetroxyd in prächtig krystallinischem Zustande erhält. Die Waschwässer, die relativ große Mengen von Tetroxyd gelöst enthalten, werden gesammelt und sofort mit Hilfe von etwas Alkohol reduziert, damit Verluste nach Möglichkeit vermieden werden.

In den weitaus meisten Fällen wird es sich aber darum handeln, das durch Destillation im Chlorstrome erhaltene Rutheniumtetroxyd in Ruthenihalogenid zu verwandeln, und wir haben früher sowohl Ruthenichlorid als Ruthenibromid auf diese Weise dargestellt. Allerdings hatten wir dabei die Beobachtung gemacht, daß bei der Gewinnung von Ruthenibromid durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Rutheniumtetroxyd ein ziemlich erheblicher Rückstand verblieb, dessen Bildung wir auf die leichte Zersetzung der Ruthenibromidlösung zurückführen zu müssen glauben. Da eigene neue Versuche und ebenso eine Mitteilung von J a s. L e w i s H o w e¹⁰⁾ diese Tatsache bestätigten, und da in einigen Fällen ganz außerdentlich minderwertige Ausbeuten erhalten wurden, haben wir darauf verzichtet, Ruthenibromid weiter in der Weise darzustellen, und seine Gewinnung jetzt mit Hilfe von alkalifreiem Ruthenihydroxyd und Bromwasserstoffsäure bewerkstelligt.

Zur Darstellung von Ruthenichlorid aber eignet sich das Tetroxyd vorzüglich; die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Man gibt, nachdem man in der eben beschriebenen Art und Weise das Chlor aus dem Apparate

entfernt, die Retorte abgelöst und schließlich das Verbindungsstück mit Wasser quantitativ in den Kolben abgespült hat, in die beiden das Rutheniumtetroxyd enthaltenden Vorlageneine reichliche Menge von 20%iger Salzsäure, verschließt den doppelhalsigen Rundkolben an der Öffnung, in die vorher das Gasverbindungsstück mündete, mit einem eingeschliffenen Glasstopfen und bringt gleichzeitig an der Gummidichtung, mit Hilfe derer das letzte mit Alkohol gefüllte Gefäß an den gesamten Apparat angeschlossen ist, einen Quetschhahn an. Jetzt wird der Apparat mittels der Wasserstrahlpumpe vorsichtig evakuiert, nach Verschluß mit dem Quetschhahn aus den Kältemischungen herausgenommen und etwa 2 Stunden sich selbst überlassen.

Während dieser Zeit verschwindet das Tetroxyd meist vollständig — sollten sich noch Spuren ungelöst vorfinden, so kann man ihre Lösung durch Einstellen der noch immer evakuierten Glasgefäße in warmes Wasser beschleunigen —, und die Flüssigkeit hat eine prachtvolle dunkelrote Farbe angenommen. Wenn vollständige Lösung eingetreten ist, nimmt man den Quetschhahn ab, bringt abermals ein mit Alkohol gefülltes Gefäß an die letzte Glasflasche an und saugt, nachdem man den Glasstopfen aus der ersten Vorlage entfernt und die einzelnen Gefäße mit Ausnahme des letzten in Wasserbäder eingestellt hat, abermals Luft durch die Apparatur. Indem man die Wasserbäder allmählich bis zum Sieden erhitzt, entfernt man das gebildete Chlor und etwa noch unverändertes Rutheniumtetroxyd, dessen letzte Spuren durch den am Schlusse vorgeschalteten Alkohol quantitativ reduziert werden.

Man sammelt die in den beiden ersten Gefäßen sich befindende Ruthenichloridlösung in einer braunen Glasflasche und dampft sie in dieser bis zur gewünschten Konzentration unter Durchleiten von Luft ein, indem man abermals die Vorsicht gebraucht, ein mit verd. Alkohol gefülltes Gefäß zwischen Flasche und Saugpumpe einzuschalten. Wünscht man, Ruthenichlorid in fester Form zu gewinnen, so engt man die direkt erhaltene, etwa 5%ige Lösung zunächst auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz ein und läßt dieses Produkt dann im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure eintrocknen. Man erhält so eine fast schwarze, blätterich-kristallinische Massse, die an der Luft zerfließt und sich mit prachtvoll purpurroter Farbe in verd. wässriger oder alkoholischer Salzsäure klar auflöst. Daß sehr verd. Ruthenichloridlösungen nicht lange haltbar sind, sondern sich bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen, beim Erwärmen aber sofort unter Abscheidung eines schwerlöslichen Niederschlags zersetzen, ist bereits von Claus beobachtet worden.

Es möge mir gestattet sein, hier noch einiges über die Eigenschaften des Rutheniumtetroxyds mitzuteilen.

Bekanntlich ist die Zusammensetzung dieser Verbindung RuO_4 aus der Dampfdichte abgeleitet und eine Analyse bisher noch nicht ausgeführt worden. Es war mein Hauptwunsch, das Produkt auf direktem oder ev. auch indirektem Wege quantitativ zu analysieren, aber bisher hat dieser Wunsch, trotz vieler diesbezüglicher Versuche noch unerfüllt bleiben müssen, da alle Eigenschaften des Ruthe-

niumtetroxyds sich diesem Plane entgegenstellten: es muß genügen, wenn ich nur auf die eine Tatsache hinweise, daß das Tetroxyd bei gewöhnlicher Temperatur ständig verdampft, und daß somit schon die Wägung des Analysematerials ohne ganz besondere, heute noch kaum zu beschaffende Vorsichtsmaßregeln absolut unmöglich ist.

Außerdem kann nicht ausdrücklich genug darauf hingewiesen werden, daß das Arbeiten mit Rutheniumtetroxyd absolut nicht ungefährlich ist, und daß man außerst vorsichtig mit diesem Präparat umgehen muß.

Es wurde oben bereits erwähnt, daß man sich zur Reinigung des Tetroxyds der Sublimation des Rohprodukts im Vakuum zu bedienen habe. Von dieser Vorsicht sollte man keinesfalls abweichen.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln, die wir auf Grund der Mitteilungen von H. Sainte-Claire Deville und H. Debray¹¹), und von Jas. Lewis Howe¹²) anwandten, es ist sowohl Herrn H. Zicker als auch mir passiert, daß außerordentlich heftige und gefährliche Explosionen, für die wir keine Erklärung finden konnten, beim Arbeiten mit Rutheniumtetroxyd auftraten. In einem Falle, als ungefähr 50 g Rohprodukt durch Destillation gereinigt werden sollten, trat plötzlich eine geradezu furchterliche Explosion ein; der Apparat war vollständig zerstört, wir sahen uns fast unseres gesamten Materials beraubt, und nur der Liebenswürdigkeit des Herrn Heraeus, der uns chemisch reines Ruthenium weiter zur Verfügung stellte, haben wir es zu verdanken, daß wir uns auch jetzt noch mit diesem interessanten Elemente beschäftigen können.

Wie ebenfalls bereits erwähnt wurde, besitzt Rutheniumtetroxyd, sowohl in freiem als in gelöstem Zustande, einen außerst charakteristischen, unangenehmen und an Ozon in starker Konzentration erinnernden Geruch. Claus hat bereits hierüber berichtet und mitgeteilt, daß der Dampf des Tetroxyds, obwohl er stark und dauernd zum Hustenreize, nicht in der gleichen Weise, wie Osmiumtetroxyd, auf die Augen gefahrbringend einwirke.

Ich habe mich gemeinschaftlich mit meinen ersten Mitarbeitern außerordentlich viel mit Rutheniumtetroxyd beschäftigt, und wir haben wahrlich große Mengen des Dampfes eingeatmet. Obwohl auch wir zu der Erkenntnis kamen, daß diese Dämpfe, auf die Dauer eingeatmet, einfach unerträglich sind, haben wir dennoch keine Einwirkung auf die Augen oder die Respirationsorgane verspürt.

Anders erging es aber den Herren, die mich bei meinen weiteren Untersuchungen über das Ruthenium in so außerordentlich anerkennungs- und dankenswerter Weise unterstützt haben; sie haben unter der Einwirkung von absolut chlorfreiem Rutheniumtetroxyd — es kann sich also hierbei nicht etwa um eine Einwirkung von Chlor auf den Organismus handeln — schwer gelitten. Die Vergiftungerscheinungen, die bei beiden Herren fast vollständig übereinstimmten, begannen laut mir gewordener Mitteilungen mit Flimmern vor den Augen und kurzen, aber schnell aufeinander folgenden Schwindelanfällen und endeten damit, daß

¹¹⁾ Ann. Chim. Phys. [5] 4, 537 (1875).

¹²⁾ Chem. News 78, 269 (1898).

meine Herren Mitarbeiter zu Bette gebracht werden mußten. Dann trat immer starkes Erbrechen, meist auch mehrstündige Bewußtlosigkeit und verminderte Herzähnlichkeit ein, so daß der Zustand der Patienten von ärztlicher Seite als nicht ungefährlich bezeichnet werden mußte. Der eine Herr hat sich von solchen Anfällen immer ziemlich schnell erholt; der andere Herr bedurfte aber nach einer besonders schweren, akuten Erkrankung mehrwöchentlicher Erholung, ehe er seine Arbeiten im vollen Umfange wieder aufnehmen konnte.

Es erscheint im Hinblicke auf diese Mitteilungen interessant, daß ich persönlich eine Destillation von Rutheniumtetroxyd, bei der mein Mitarbeiter so schwer erkrankte, von Anfang leitete und zu Ende geführt habe, ohne irgendwelche Beschwerden zu spüren.

Erlangen, im Januar 1909.

Zur Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks.

Von Dr. M. HOLLIGER.

(Schluß von Seite 449.)

B. Bestimmung des verbrennlichen Schwefels.

1. Methoden von Sauer und Dennstedt.

Die Bestimmung des verbrennlichen Schwefels nach Sauer läßt sich noch bedeutend abkürzen durch Anwendung titrimetrischer Methoden zur Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure. Fischer (l. c.) schlug vor, dieselbe durch Titration mit $1/10$ -n. Natronlauge, unter Anwendung von Methylorange als Indicator, zu bestimmen; natürlich nur dann, wenn Wasserstoffsuperoxyd als Absorptionsmittel verwendet wurde. Indem ich zuerst die Schwefelsäure auf diese Weise titrimetrisch bestimmte und dann in der gleichen Lösung durch Fällung mit Bariumchlorid die erhaltenen Werte gravimetrisch kontrollierte, fand ich die Übereinstimmung der gefundenen Werte nicht immer befriedigend⁹²⁾. Zunächst ist der Umschlag des Methylorange bei Anwendung von $1/10$ -n. Lauge nicht mehr sehr scharf⁹³⁾, außerdem entstehen bei der Verbrennung sehr wahrscheinlich geringe Mengen Ammoniak oder Salpetersäure, welche die acidimetrisch ermittelte Schwefelsäuremenge verkleinern oder vergrößern. Ich machte deshalb Versuche mit titrimetrischen Methoden, die auf Reaktionen beruhen, welche der Schwefelsäure eigen sind, nämlich mit der Benzidin- und der Bariumchromatmethode. Bei Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd kann man den Überschuß an diesem Oxydationsmittel leicht zerstören und hat dann in der Lösung keinerlei störende Substanzen. Wo aber Brom als Oxydationsmittel verwendet wurde, befindet sich Bromwasserstoff in Lösung. Im letzteren Falle gibt nur die Barium-

chromatmethode richtige Werte, während mit Benzidin zu wenig Schwefel gefunden wird. (Tabelle Nr. XIII).

Tabelle Nr. XIII.

Nr. der Probe	Titrimetr. Methode	mit H_2O_2	mit Bromwasser	Gravimetr.
2	Benzidin	2,83	2,71	2,77
4		5,43	—	5,39
6		—	1,42	1,82
7		1,23	1,03	1,17
8		0,69	0,48	0,69
11		1,27	—	1,27
1	Bariumchromat	3,12	3,00	3,05
3	Bariumchromat	3,23	3,23	3,29

Die Sauer'sche Methode ist also in der Form wie ich sie angewendet habe, sehr geeignet zur Bestimmung des verbrennlichen Schwefels.

Will man den Schwefel auf rasche Weise titrimetrisch bestimmen, so kann man es nach Fischer's Vorschlag mit $1/10$ -n. Natronlauge (eigentlich besser $1/5$ -n.), unter Anwendung von Methylorange als Indicator, tun, erhält aber dabei nur Annäherungswerte. Genauer, aber etwas weniger rasch geht die Titration nach der Benzidin- oder nach der Bariumchromatmethode.

Auf dem gleichen Prinzip, wie die eben besprochene Methode, beruht die „vereinfachte Elementaranalyse“ nach Dennstedt⁹⁴⁾, wobei ebenfalls Platin als Kontaktsubstanz dient. Um gleichzeitig neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch den Schwefel bestimmen zu können, benutzt Dennstedt als Absorptionsmittel Bleisuperoxyd, das sich in Schiffchen hinter der Kontaktsubstanz befindet und auf ca. 320° erhitzt wird. Bei Kohlen erhält man natürlich auch nach diesem Verfahren den verbrennlichen Schwefel.

Die Schwefelbestimmungen führte ich genau in der Weise aus, wie sie Dennstedt angibt, durch Digerieren des vorgelegten Bleisuperoxyds mit Sodalösung. Die nach Sauer, sowie nach Dennstedt erhaltenen Resultate sind auf Tabelle Nr. XIV zusammengestellt. Die Übereinstimmung der, bei Parallelversuchen mittels der Dennstedtschen Methode gefundenen Werte ist demnach nicht so gut, wie bei den Bestimmungen nach Sauer; bei den Proben Nr. 1 und 3 war es überhaupt nicht möglich, stimmende Werte zu erhalten. Allerdings kann man für die Ermittlung des verbrennlichen Schwefels keine so große Genauigkeit verlangen, wie z. B. bei der Bestimmung des Gesamt-schwefels, weil die gefundene Menge des verbrennlichen Schwefels von der Temperatur und der Dauer des Erhitzens der Kohle beeinflußt wird (siehe unten).

Ein Nachteil gegenüber der Sauer'schen Methode ist aber der, daß man bei dieser Elementaranalyse höchstens 0,3 g Kohlen verbrennen kann, nach dem Sauer'schen Verfahren aber ca. 1 g. Bei Kohlen, die unter 2% Schwefel enthalten, ver-

⁹²⁾ Inaug.-Diss., Zürich 1908.

⁹³⁾ Lunge, Untersuchungsmethoden, 5. Auflage I, 75.

⁹⁴⁾ Inaug.-Diss., Zürich 1908.

⁹⁵⁾ Z. anal. Chem. 41, Hft. 9. Anleitg. zur vereinf. Elementaranalyse, Hamburg 1906.