

Jahren wird viel mit diesen Präparaten im In- und Auslande gearbeitet, bei denen das Bitumen (Erdöl-Asphalt oder Teer) in feinstverteilter Form mittels Seifen, seifenartigen Produkten oder Ton in etwa 50% Wasser suspendiert ist. Bis jetzt sind diese Verfahren aber noch nicht so vollkommen, daß man sie mit den bereits genannten Straßenbauweisen vergleichen kann. Diese Präparate kommen unter den verschiedensten Namen in den Handel, wie das bekannte Kiton (Raschig), das ein mit Ton vermischt Teerpräparat ist, Magnon (Rütggerswerke), Bitumuls, Colas (englisches Präparat) und andere. Sie geben der Schotterdecke einen gewissen Halt dadurch, daß sie nach Verdunsten des Wassers den Schotter befestigen.

Sicher sind die Studien über den bituminösen Straßenbau nicht abgeschlossen, und es sind Großversuche und chemische Forschung notwendig, um die Methoden durchzuarbeiten und die Bitumina so zu präparieren und zu veredeln, daß sie von keiner anderen Straßenbefestigungsart übertroffen werden können. Schon jetzt kann man mit Sicherheit sagen, daß besonders in den letzten Jahren durch das energische Zusammenarbeiten von Maschinenbau, Straßenbautechnik und Chemie viel erreicht ist und noch mehr erreicht werden kann, wenn dieses Gebiet noch in weiterem Maße von dem Chemiker erschlossen wird. Das noch immer bei vielen vorhandene Vorurteil gegen unsere einheimischen Straßenbaubindemittel wird sofort fortfallen, wenn diesem Gedanken Rechnung getragen wird, denn Mißfolge werden dadurch tunlichst vermieden werden.

[A. 157.]

Nachschrift.

Die vorliegende Arbeit scheint mir, von allem Fachlichen abgesehen, abermals eine wichtige Bestätigung dessen zu sein, was ich in Verfolgung der Ziele unserer Chemiewirtschaftsstelle im Bereich der gesamten Technik durch Wort und Schrift an dauernd zu verbreiten suche:

Der wissenschaftlich voll ausgebildete Chemiker war als Mitarbeiter seit jeher notwendig und ist heute direkt unentbehrlich auch in solchen Industrien, die scheinbar mit der Chemie und ihren Hilfswissenschaften nichts zu tun haben, sondern nur in irgendeinem Abschnitte ihrer Arbeit chemische Prozesse ausführen.

Ehemals verfügten wir über die Rohstoffe der Erde in beliebigen Mengen und vorzüglicher Beschaffenheit, und man glaubte daher in vielen technischen Betrieben, die Ausgaben für den Chemiker sparen zu können, denn der Betrieb lief nach einer bestehenden Vorschrift mit gutem Material zufriedenstellend. Heute sind Rohstoffe, sogar oft minderwertiger Art, knapp, man muß vielfach mit Ersatzstoffen arbeiten, es ist nötig, aus allem möglichst alles herauszuholen, und nun glaubt man den Chemiker sparen zu müssen, um die Betriebsspesen nicht weiter zu erhöhen. Wohl auf keinem Gebiete technischer Arbeit findet man so geringe Einsicht! Überall sonst steht z. B. dem Architekten, Ingenieur, Arzt, Juristen, kurz, dem schöpferisch Tätigen, der meist sicherlich erfahrene, jedoch notwendigerweise nur handwerksmäßig arbeitende Maurerpolier, Zeichner und Werkmeister, Krankenpfleger, Schreiber gegenüber, — einzige und allein in zahlreichen halbtechnischen Betrieben der genannten Art werden die bei der Herstellung des Erzeugnisses nötigen chemischen Vorgänge vom Werkmeister oder Techniker nach einem oft längst unbrauchbaren Rezept zwar schematisch ausgeführt, jedoch niemals wissenschaftlich verfolgt und nachgeprüft. Nur durch solche weiterforschende Arbeit kann aber wirklich gespart, d. h. die Produktion gesteigert werden. Das haben unsere Gegner, allen voran die Amerikaner, auf Grund unserer eigenen Erfolge im Kriege erkannt und sich mit gewohnter Schnelligkeit umgestellt, und heute droht uns bereits Überflügelung auf dem gewaltigen Arbeitsgebiete, in dem wir früher Alleinherrscher waren. Insbesondere die Leiter der nicht rein chemischen Betriebe des Auslandes haben es vielfach erfaßt, daß der Wert des akademisch gebildeten Chemikers

nicht nur auf seiner Kenntnis von betriebssicheren ausgearbeiteten Verfahren, sondern in erster Linie darauf beruht, daß er chemisch denken kann, also zum Vorteile des Betriebes scheinbar nicht zusammengehörende Vorkommnisse auf die Grundlehren seiner Wissenschaft zurückzuführen vermag. Gebet darum auch hierzulande dem Chemiker, was des Chemikers ist!

Dr. Lange,

Geschäftsführer der Karl-Goldschmidtstelle für chemisch-wirtschaftliche Betriebsführung.

Aus der Chemie des Ruthens.

Von H. REMY, Hamburg.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel.

(Eingeg. 2. Juni 1926.)

1. Ein bequemer und hochempfindlicher Ruthennachweis.

Ein empfindlicher, sicherer und leicht auszuführender Nachweis für Ruthen wird vielen, die mit diesem Stoff arbeiten, ein erwünschtes Hilfsmittel sein. Der Ruthenforscher kommt z. B. häufig in die Lage, Arbeitsrückstände auf Ruthengehalt prüfen zu müssen. Ruthenhaltige Materialien wegzwerfen, verbietet die Kostbarkeit dieses Stoffes. Aber fast ebenso mißlich ist es, große Materialmengen anzusammeln, in denen Ruthen nur vermutet wird, und diese, die vielleicht großenteils praktisch rutenfrei sind, mit wirklich ruthenhaltigen Rückständen zu vermischen; denn dadurch wird die Ruthengewinnung aus den letzteren erschwert.

Der in Figur 1 abgebildete Apparat (s. S. 1062) ermöglicht es, die Prüfung auf Ruthen ohne nennenswerten Arbeitsaufwand und Zeitverlust vorzunehmen. Daher hat er sich gerade zur Prüfung von Rückständen auf ihren Wert als recht brauchbar erwiesen. Der Ruthennachweis mit demselben beruht darauf, daß beliebige Ruthenverbindungen durch Chlor in wässriger Lösung zu Tetroxyd oxydiert werden, das sich in konzentrierter Salzsäure mit intensiv brauner Farbe löst, indem es durch diese in das Tetrachlorid¹⁾ bzw. eine sich von demselben ableitende Chlorosäure übergeführt wird. Die letztere Reaktion ist empfindlich genug, um Spuren Ruthen — weniger als 1 Milliontel Gramm — anzuzeigen, vorausgesetzt, daß man nur wenig Salzsäure — etwa 1 ccm — vorlegt. Damit auch schwer angreifbare Ruthenverbindungen vom Chlor oxydiert und selbst Spuren Ruthen sicher ins Tetroxyd übergeführt werden, ist vor allem eine fortwährende innige Durchmischung der zu prüfenden Lösung oder Suspension mit Chlor erforderlich. Ferner muß verhütet werden, daß das gebildete Tetroxyd, bevor es in die vorgelegte Salzsäure gelangt, teilweise entweicht oder sich zersetzt.

Diesen Bedingungen leistet der in Figur 1 abgebildete Apparat Genüge. Von der zu untersuchenden Lösung wird eine geeignete Menge in das etwa 120 ccm fassende Gefäß 1 gegeben. Enthält die Lösung viel freie Säure, so muß diese durch Alkalizusatz gebunden werden. Man vermeide aber zu starke Übersättigung mit Alkali, da hierdurch nur unnötig Chlor verbraucht und die Versuchsdauer verlängert wird. In die Vorlage 2 kommt etwa 1 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gewicht 1,19). Die umgekehrt geschaltete Waschflasche 3 dient nur dazu, bei Anwesenheit größerer Ruthenmengen Verluste infolge von in diesem Falle unvollständiger Absorption durch die geringe Salzsäuremenge

¹⁾ Vgl. O. Ruff, Z. anorg. u. allg. Ch. 136, 49 [1924]. Die weiterhin erfolgende Spaltung des Tetrachlorids in Trichlorid und Chlor ist für die in Rede stehende Reaktion ohne besondere Bedeutung.

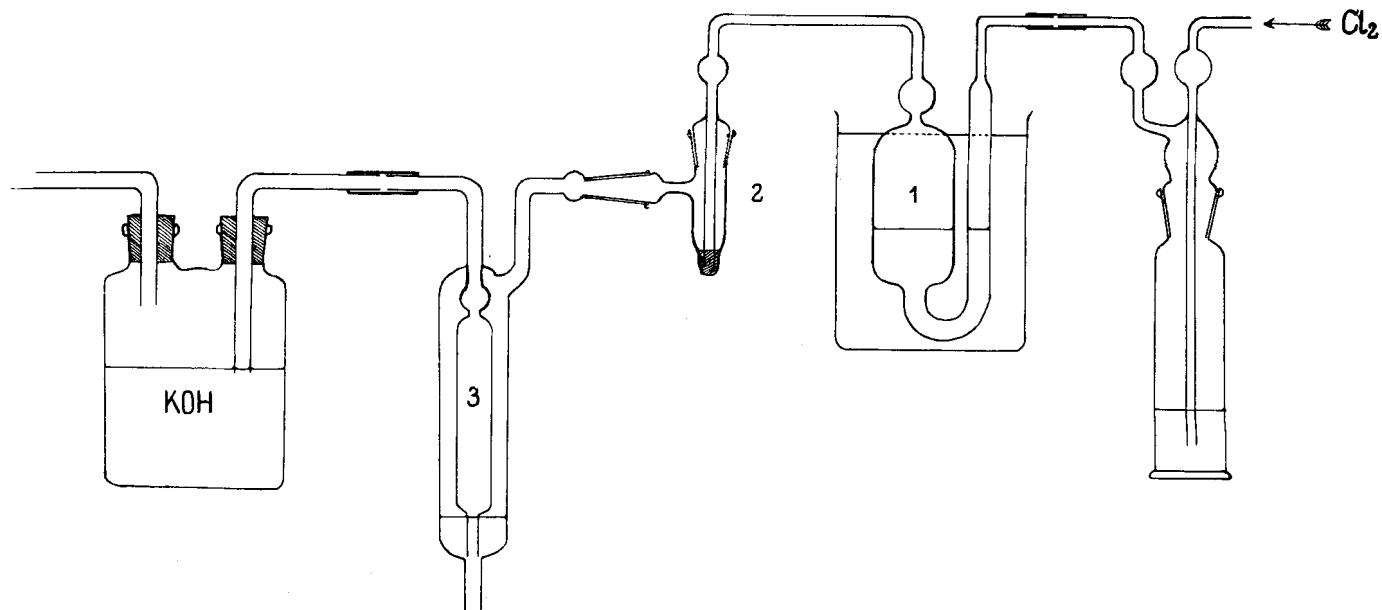


Fig. 1.

in 2 zu vermeiden. Ich pflege darin eine auch sonst von mir häufig benutzte „Absorptionsflüssigkeit“ für Ruthentetroxyd zu geben, bestehend aus 1 Teil konzentrierter Salzsäure und 1 Teil Alkohol auf 4 Teile Wasser. Die vor das Reaktionsgefäß 1 geschaltete Waschflasche dient zum Waschen des Chlors, die am Ende der Apparatur befindliche Woulfsche Flasche mit konzentrierter Kalilauge zur Absorption des die Apparatur verlassenden Chlors, falls man dieses nicht einfach in den Schornstein oder zum Fenster hinaus leitet. Das Chlor wird am einfachsten einer Bombe entnommen, da ja eine Chlorbombe sowieso zum fast ständigen Gebrauchsventil bei Ruthenarbeiten gehört. Zweckmäßig leitet man zunächst etwa 20 Minuten in der Kälte Chlor durch den Apparat. Dann erhitzt man das Gefäß 1 einige Zeit, jedoch nicht über 80°, da sonst zuviel Wasser in die Vorlage übergeht und die darin befindliche Salsäure zu sehr verdünnt. Die Anwesenheit von Ruthen kündigt sich durch je nach der Konzentration mehr oder weniger intensive Braunfärbung bis Braungelbfärbung der vorgelegten Salzsäure an. Sind nur Spuren Ruthen zugegen, so beginnt die Färbung erst, nachdem Gefäß 1 erhitzt worden ist. Zur Identifikation des Ruthens kann die von L. Wöhler und L. Metz²⁾ angegebene Probe mit Thiocarbanilid benutzt werden. Bei einiger Übung kann man ihrer jedoch in der Regel entraten, da die Braunfärbung der Salzsäure unter den vorliegenden Versuchsbedingungen genügend charakteristisch ist. Nur Eisen kann, wenn sehr wenig Ruthen vorliegt, eine gewisse Störung verursachen. Es geht nämlich aus erhitzen Lösungen mit Chlor spurenweise über. Die in Betracht kommenden Eisenmengen von höchstens einigen Mikrogramm färben allerdings für sich die vorgelegte Salzsäure nicht in merklicher Weise. Ist jedoch sehr wenig Ruthen zugegen, so bewirkt das mit übergehende Eisen, daß die Farbe der vorgelegten Salzsäure von braungelb nach citronengelb hin verschoben wird. Die dadurch verursachte Herabsetzung der Empfindlichkeit der Probe ist aber so gering, daß sie praktisch bedeutungslos ist.

Auch feste Stoffe, die in der zu untersuchenden Lösung enthalten sein können, oder Niederschläge, die darin beim Abstumpfen freier Säure etwa entstehen, beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Probe nur in geringem

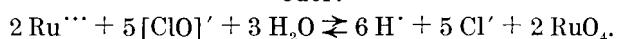
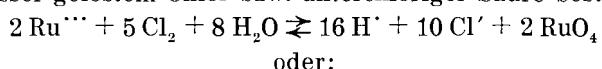
²⁾ Z. anorg. u. allg. Ch. 138, 368 [1924].

Maße. Selbst für so starke Absorbentien, wie Aluminiumhydroxyd, Bolus, Eisenhydroxyd, Kieselsäure, Zinksäure u. dgl., gilt dies. Abgesehen von Tiekohle, die, wenn möglich, vor dem Versuch entfernt werden sollte, störte unter den von mir geprüften Stoffen am stärksten durch ihre Adsorptionswirkung gallertige Zinksäure; aber auch bei Gegenwart von 10 g dieses Stoffes waren $\frac{2}{100\,000}$ g Ruthen in 100 ccm Lösung noch vollkommen sicher aufzufinden.

2. Wasserlöslichkeit des Ruthentetroxyds.

In der Literatur findet man über die Wasserlöslichkeit des Ruthentetroxyds nur ungenaue Angaben. Gewöhnlich wird dasselbe als „schwer löslich“ oder „ziemlich schwer löslich“ bezeichnet. Genauere Bestimmungen der Löslichkeit sind bisher nicht unternommen worden, offenbar infolge der großen Zersetlichkeit der Verbindung.

Um für die Löslichkeitsbestimmungen das Ruthentetroxyd zu stabilisieren, machte ich mir das Gleichgewicht zunutze, das zwischen dem Tetroxyd und in Wasser gelöstem Chlor bzw. unterchloriger Säure besteht:



In neutraler wässriger Lösung genügt eine im Verhältnis zum vorhandenen Tetroxyd geringe Menge Chlor, um das Gleichgewicht vollkommen nach rechts verschoben zu halten, jede Reduktion des Tetroxyds zu verhindern und eine etwa beim Ansetzen der Lösung schon erfolgte geringfügige Reduktion desselben wieder rückgängig zu machen. Eine Tetroxydlösung, die ich vor mehr als fünf Jahren nach Zufügen einiger Tropfen Chlorwasser in ein Präparatenglas eingeschmolzen habe, hat sich bis zum heutigen Tage vollkommen unzerstört erhalten, während eine in gleicher Weise behandelte chlorfreie Lösung schon nach kurzer Zeit restlos zersetzt war.

Bei der Vornahme der Löslichkeitsbestimmungen habe ich im Durchschnitt etwa 2 mg Chlor pro Kubikzentimeter Lösung zugesetzt. Dies machte meist weniger als $\frac{1}{10}$ des Gehalts der gesättigten Lösung an Tetroxyd aus. Bis hinauf zu einer Temperatur von

Tabelle 1.

Die in chlorhaltigen Lösungen gefundenen Ruthengehalte und die auf chlorkreise Lösungen umgerechneten Ruthen- und Ruthentetroxydgehalte.

Temperatur	Gef. Milligramm Ru in 10 ccm Lösung	Gef. Milligramm Cl in 10 ccm Lösung	Milligramm Ru pro 10 ccm ber. f. chlorkreise Lösung	Gramm RuO ₄ pro Liter chlorkreise Lösung	
0°	104,8—104,6—102,8 105,2	im Mittel 104,1 " " 105,2	5,4 17,1	104,3 105,9	{ 17,12
10°	a) Bodenkörper = nadelförm. RuO ₄ 112,4—112,0	im Mittel 112,2	35,3	113,7	{ 18,53
	b) Bodenkörper = geschmolz. RuO ₄ 113,1—112,0	im Mittel 112,55	28,3	113,8	
15°	a) Bodenkörper = nadelförm. RuO ₄ 118,9	im Mittel 118,9	35,3	120,5	{ 19,63
	b) Bodenkörper = geschmolz. RuO ₄ 119,6—119,2—118,9	im Mittel 119,2	28,3	120,5	
20°	124,4—122,7	im Mittel 123,55	27,0	124,8	{ 20,33
	124,1—123,8	" " 123,70	17,8	124,5	
	123,3—123,8	" " 124,25	14,4	124,9	
	123,2—124,0	" " 123,15	38,0	124,9	
25°	132,2—133,3—131,8	" " 132,4	17,1	133,3	{ 21,62
	131,2—132,4	" " 131,8	5,4	132,1	
30°	127,9—128,7	" " 128,3	27,0	129,6	21,13
40°	127,5—125,4	" " 126,4	27,0	127,7	20,81
50°	126,9	" " 126,9	17,1	127,7	{ 20,88
	128,5—128,1	" " 128,3	5,4	128,6	
70°	132,3—128,8	" " 130,6	17,8	131,4	21,41
75°	136,7—135,1	" " 135,9	17,1	136,8	22,29

75° ließen sich auf diese Weise Löslichkeitsbestimmungen noch gut ausführen.

In Tabelle 1 sind die für die Gehalte gesättigter Lösungen in dem Temperaturintervall von 0—75° ermittelten Werte zusammengestellt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der bei gleichen Temperaturen erhaltenen Versuchsergebnisse eine recht gute, wenn man die durch die Flüchtigkeit und Aggressivität des untersuchten Stoffes bedingten Schwierigkeiten in der Abmessung des auf seinen Gehalt zu untersuchenden Lösungsquantums (zumeist wurden 10 ccm abpipettiert) berücksichtigt.

Es ergab sich, daß die Ruthentetroxydlöslichkeit durch den Chlorgehalt der Lösungen ein klein wenig herabgedrückt wird, nämlich um 0,38 % für ein im Kubikzentimeter der Lösung enthaltenes Milligramm Chlor. Da die Lösungen im allgemeinen etwa 2 mg Chlor im Kubikzentimeter enthielten, mußten die Werte, um sie auf chlorkreise Lösungen zu beziehen, durchschnittlich um etwa 0,8 % erhöht werden. Dies ist bei den in den beiden letzten Spalten der Tabelle eingetragenen Werten geschehen, bei jeder Lösung unter Berücksichtigung des für sie gefundenen Chlorgehalts. Wenn auch der Einfluß des Chlorgehalts nur gering war, so wird doch durch dieses Beziehen auf chlorkreise Lösungen die Übereinstimmung der für Lösungen mit verschiedenen Chlorgehalten — die Chlorgehalte schwankten zwischen 0,5 und 3,8 mg pro Kubikzentimeter — gefundenen Mittelwerte noch sichtlich verbessert. Der bei 20° gefundene Mittelwert besitzt nur einen wahrscheinlichen Versuchsfehler von 0,1 % und beträgt, auf chlorkreise Lösung bezogen, 20,33 g RuO₄ pro Liter. Die Löslichkeit des Ruthentetroxyds ist also durchaus nicht so gering, wie die älteren Angaben es vermuten lassen.

Bei einer Anzahl von Versuchen wurde auch das Gewicht der jeweils abpipettierten 10 ccm bestimmt. Es ergab sich bei 20°, wie die in Tabelle 2 zusammengestellten Versuche zeigen, zu 1,0126 ± 0,0004.

Tabelle 2.

Gewicht von 10 ccm gesättigter Ruthentetroxydlösung

bei 20° gefunden zu	10,1271
	10,1227
	10,1283
	10,1306
	10,1139
	10,1120
	10,1470
	10,1256
im Mittel zu	10,1259

Spezifisches Gewicht der gesättigten Ruthentetroxydlösung bei 20° = 1,0126 ± 0,0004.

In Fig. 2 ist die aus den Versuchen der Tabelle 1 sich ergebende Löslichkeitskurve dargestellt. Sie

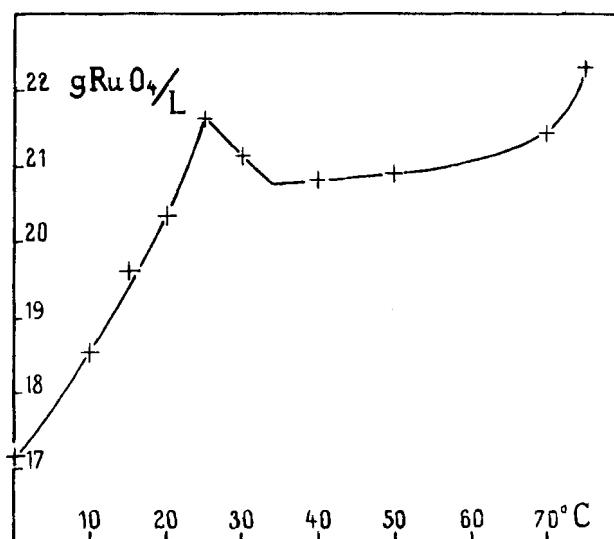


Fig. 2.

zeigt bei 25° einen scharfen Knick, der dem Schmelzpunkt des Ruthentetroxyds entspricht. Von da an bis zu einer Temperatur von etwa 34° läuft die Kurve abwärts, im Sinne sinkender Löslichkeit. In diesem kurzen Temperaturintervall ist also die Lösungswärme des Tetroxyds positiv. Eine chemische Bindung von Wasser durch das Tetroxyd, und dementsprechend auch Bildung von Verbindungen mit Alkalien usw. wird man also am ehesten hier vermuten dürfen. Oberhalb 34° steigt die Löslichkeit wieder an, zunächst ganz allmählich, oberhalb 70° aber wieder ziemlich steil.

Die beiden für 10° und für 15° geltenden Punkte der Löslichkeitskurve wurden sowohl gefunden, wenn aus dem Schmelzfluß erstarrtes orangefärbenes wie wenn gelbes, nadelförmiges Tetroxyd Bodenkörper war. Innerhalb der Versuchsfehlergrenze — und diese ist, wie man sieht, recht klein — zeigt sich also kein Löslichkeitsunterschied zwischen diesen beiden angeblichen „Modifikationen“, die sich daher wohl nicht anders wie Eis und Schnee voneinander unterscheiden dürften.

3. Über die Rolle des Kohlenoxyds bei der Darstellung des Ruthentrichlorids durch direkte Vereinigung der Bestandteile.

Da, wie aus den Untersuchungen über die thermische Zersetzung des Ruthentrichlorids³⁾ hervorgeht, niedrigere Chloride des Ruthens oberhalb der Zersetzungstemperatur des Trichlorids nicht existenzfähig sind, anderseits aber eine direkte Vereinigung von Ruthenmetall mit Chlor in der Hitze ohne Katalysator, wie schon seit C. Claus⁴⁾ bekannt, möglich ist, trat die Frage auf, ob die von A. Joly⁵⁾ eingeführte Verwendung von Kohlenoxyd als Katalysator bei der präparativen Herstellung von Ruthentrichchlorid nicht überflüssig sei. L. Wöhler und Ph. Balz haben nämlich durchgreifende direkte Chlorierungen ohne Anwendung von Kohlenoxyd erzielen können. Freilich war Vorbedingung dafür, daß sie von in besonderer Weise hergestelltem, ganz besonders fein verteiltem, schwarzem Ruthenmetall ausgingen. Daß eine durchgreifende Chlorierung ohne Kohlenoxyd bei Benutzung von gewöhnlichem, grauem Ruthenmetall nicht möglich ist, war schon auf Grund der zahlreichen älteren Versuche hierüber⁶⁾ zu erwarten. Anderseits war von mir schon vor einigen Jahren gezeigt worden, daß man mit Kohlenoxyd, bei zweckmäßiger Abänderung der von Joly angegebenen Versuchsbedingungen, eine durchgreifende Chlorierung, auch wenn man von gewöhnlichem, grauem Metall ausgeht, unschwer erzielen kann.

Um aber völlige Klarheit zu gewinnen, habe ich neuerdings zusammen mit Th. Wagner den Angriff des Ruthens durch Chlor, mit und ohne Kohlenoxyd, systematisch vergleichend untersucht. Es hat sich dabei als ganz zweifelsfrei ergeben, daß das Kohlenoxyd den Angriff des Ruthens durch Chlor ganz außerordentlich erleichtert, und daß es möglich ist, bei Mitwirkung von Kohlenoxyd eine völlig durchgreifende Chlorierung von beliebigem Ruthenmetall regelmäßig zu erzielen unter Versuchsbedingungen, unter denen eine durchgreifende Chlorierung ohne Kohlenoxyd niemals zu erzielen ist.

³⁾ H. Remy, Z. anorg. u. allg. Ch. 137, 365 [1924]; L. Wöhler u. Ph. Balz, Z. anorg. u. allg. Ch. 139, 411 [1924].

⁴⁾ Ann. d. Ch. 59, 238 [1846].

⁵⁾ C. r. 114, 291 [1892].

⁶⁾ C. Claus a. a. O., A. Joly a. a. O., A. Gutbier und C. Trenkner, Z. anorg. Ch. 45, 166 [1905].

Tabelle 3.
Chlorierung mit sauerstofffreiem Chlor.

Herstellungsart des Chlorids	$100 \left(\frac{a}{3 \text{ Cl}} : \frac{b}{\text{Ru}} \right) - 100$
Ruthen bei Gegenwart von CO chloriert	- 0,1 + 0,1 + 0,7 - 0,6 - 1,5 Mittel: - 0,3
Ruthen bei Abwesenheit von CO chloriert	- 32,0 - 8,2 - 5,4
Bei Abwesenheit von CO chloriert gewesenes Ruthen nach Reduktion erneut bei CO-Abwesenheit chloriert	- 30,1 - 12,7 (- 3,1) - 1,0 - 0,9 + 0,2 + 0,9 - 0,4 + 0,1 Mittel: - 0,6 bzw. - 0,25
Bei Gegenwart von CO chloriert gewesenes Ruthen nach Reduktion erneut bei CO-Abwesenheit chloriert	{ Mittel: - 17,7

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse von Ruthenchlorierungsversuchen zusammengestellt, die mit und ohne Kohlenoxyd, im übrigen aber unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt wurden. Als Maß für die Vollständigkeit der Chlorierung ist darin die Differenz des Ausdrucks

$$A = 100 \left(\frac{a}{3 \text{ Cl}} : \frac{b}{\text{Ru}} \right)$$

gegen 100 eingetragen. In diesem Ausdruck bedeuten a und b die in dem Reaktionsprodukt analytisch gefundenen Gewichtsmengen Chlor und Ruthen; Cl und Ru die Atomgewichte von Chlor und Ruthen. Für reines Trichlorid müßte $\frac{a}{b} = \frac{3 \text{ Cl}}{\text{Ru}}$, der Inhalt der Klammer also = 1 und die Differenz von A gegen 100 = 0 werden. Es ist aber zu beachten, daß kleine Abweichungen von null durch Analysenfehler bedingt sein können. Ein Fehler bei der Chlor- oder Ruthenbestimmung von 0,3 Gewichtsprozent bedingt eine Abweichung des Ausdrucks A von 100 um $\pm 0,6$, ein nach verschiedenen Seiten liegender Fehler von je 0,3 % bei der Chlor- und Ruthenbestimmung eine Abweichung von $\pm 1,2$. Betrachtet man, indem man dies berücksichtigt, die Tabelle 3, so sieht man, daß bei den Versuchen mit Kohlenoxyd durchweg — höchstens mit Ausnahme eines einzigen, dessen Abweichung aber auch nicht einmal sicher außerhalb der Analysenfehlergrenze liegt — eine vollständige Chlorierung des Ruthens erzielt worden ist, dagegen bei den Versuchen ohne Kohlenoxyd (Reihe 2 und 3) selbst bei wiederholter Chlorierung niemals. Diese Versuchsergebnisse lassen keinen Zweifel über die wesentliche Förderung der Chlorierung durch das Chlor beigemengtes Kohlenoxyd.

Bemerkenswert sind die Resultate der 4. Reihe von Tabelle 3. Aus ihnen geht nämlich hervor, daß man Ruthen, das einmal unter Verwendung von Kohlenoxyd in Chlorid umgewandelt und dann wieder reduziert worden ist, nunmehr auch ohne (erneute) Verwendung von Kohlenoxyd durchgreifend chlorieren kann. W. Manchot und J. König haben unlängst die Ansicht ausgesprochen⁷⁾, daß die Erleichterung der Chlorierung durch Kohlenoxyd, (die von ihnen schon als erwiesen vorausgesetzt wird), darauf beruhe, daß durch intermediäre Bildung der von ihnen aufgefundenen Kohlenoxyd-Chlorverbindung das Ruthen in einen Zustand sehr feiner Verteilung gelange, der die Chlorierung begünstige. Diese Auffassung wird durch die Versuchsergebnisse der Tabelle 3 als richtig erwiesen.

⁷⁾ Ber. 57, 2132 [1924].

Aber nur beim Arbeiten mit ganz reinem bzw. sauerstofffreiem Chlor beschränkt sich die Funk-

Tabelle 4.
Chlorierung mit sauerstoffhaltigem Chlor.

Herstellungsart des Chlorids	Sauerstoffgehalt des Chlorids in Gewichtsprozenten*)	$100 \left(\frac{a}{3 \text{ Cl}} : \frac{b}{\text{Ru}} \right) - 100$
Ohne Kohlenoxyd chloriert	4,5 14,5	- 30,3 - 73,8
Bei Anwesenheit von Kohlenoxyd chloriert	0,0 0,2 0,4 0,0 0,2	- 0,7 + 0,1 - 0,2 - 0,6 - 0,1 Mittel: - 0,3

*) berechnet aus der Differenz gegen 100.

tion des Kohlenoxyds auf diese Auflockerung. Enthält das Chlor Spuren Sauerstoff, so wirkt das Kohlenoxyd weiterhin auch noch in der Weise, daß es den Sauerstoff unschädlich macht. Dies zeigen die Versuche der Tabelle 4, die unter Verwendung von sauerstoffhaltigem Bombenchlor gewonnen wurden. Während dieses ohne Kohlenoxyd nur oxydhaltige und weitgehend unvollständig chlorierte Produkte lieferte, konnte mit Kohlenoxyd bei geeigneter Arbeitsweise durchweg reines Trichlorid gewonnen werden. Man braucht zu diesem Zwecke nicht einmal von metallischem Ruthen auszugehen, sondern man kann mit Chlor, dem Kohlenoxyd zugemischt ist, sogar das Ruthendioxid unmittelbar in reines Chlorid überführen.

[A. 136.]

Die thermische Dissoziation einiger Silicofluoride.

Von GERHART HANTKE, Berlin.

(Eingeg. 29. Mai 1926.)

Die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure zerfallen beim Erhitzen in ihre Komponenten: $\text{Me}^{\text{II}}\text{SiF}_6 = \text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2 + \text{SiF}_4$. Diese Dissoziation spielt in einem neuen technischen Verfahren¹⁾ ²⁾ zur Herstellung von Carbonaten und Salzsäure eine wichtige Rolle, doch finden sich in der Literatur hierüber nur rein qualitative Angaben, die meist schon von beträchtlichem Alter sind. Berzelius erwähnt, daß beim Bariumsilicofluorid alles in ihm enthaltene Siliciumfluorid durch anhaltendes Brennen zu entfernen ist, während das Kaliumsalz selbst bei den höchsten Temperaturen nur einen Teil des Siliciumfluorids abgibt. Nähere Angaben über den Beginn einer merklichen Dissoziation fehlen. Über den entgegengesetzten Vorgang der Dissoziation der Silicofluoride, nämlich die Bildung dieser Salze, existieren Messungen von Truchot³⁾, der die Bildungswärme einiger Silicofluoride aus Metallfluorid und Siliciumfluorid bestimmt hat. Die Dissoziation selbst ist dagegen noch nicht untersucht worden. Diese Lücke will die vorliegende Arbeit auszufüllen versuchen, und zwar beschäftigt sie sich hauptsächlich mit den Silicofluoriden des Natriums und Bariums, daneben mit dem entsprechenden Kaliumsalz, das wie jene das größte technische Interesse erlangen könnte, sobald eine brauchbare Spaltung gelungen ist.

A. Die Dissoziation von Barium- und Natriumsilicofluorid.

1. Die statische Methode.

Die zuerst für diese Untersuchungen benutzte Methode war eine einfache statische. Ein Porzellanrohr, das mit Chromnickel-

draht bewickelt und mit Diatomitsteinen gegen Wärmeverluste geschützt war, diente als Ofen, in dem sich die zu untersuchende Substanz in einem Eisenröhrchen — verbunden mit einem Manometer — befand. Seine Temperatur wurde mit einem Nickel-Nickel-Chrom-Thermoelement gemessen. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Enden des Röhrchens betrug weniger als $\frac{1}{2}$ °.

Die Versuche wurden so vorgenommen, daß die Substanz auf etwa 100 bis 200° erwärmt und gleichzeitig die Apparatur mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert wurde, um alle im Salz enthaltene Luft und Feuchtigkeit zu vertreiben. Merkliche Siliciumfluoridmengen gingen dabei nicht mit fort. Wenn keine Luft- oder Wasserdämpfe mehr aus der Substanz herausstraten, galt sie als versuchsfertig. Der Ofen wurde nunmehr langsam auf eine bestimmte Temperatur geheizt und so lange auf dieser konstant erhalten, bis die Entwicklung von Siliciumfluorid zum Stillstand gelangt war, was mitunter 3—4 Stunden lang dauerte. Da das Gleichgewicht $\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2 + \text{SiF}_4 \rightleftharpoons \text{Me}^{\text{II}}\text{SiF}_6$ sich auch in dieser Richtung ziemlich glatt einstellte, war es möglich, durch langsame Abkühlung von einem höheren Dissoziationsdruck zu einem niedrigeren zu gelangen, so daß ein jeder Beobachtungspunkt von beiden Seiten her eingegabelt werden konnte. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 1 kurz zusammengestellt.

Tabelle 1.
Dissoziationsdrucke von BaSiF_6 und Na_2SiF_6 , gemessen mit der statischen Methode.

$T^0_{\text{abs.}}$	BaSiF_6		Na_2SiF_6	
	P_{mm}		$T^0_{\text{abs.}}$	P_{mm}
690,0	29,0		789,5	19,3
703,5	41,5		817,5	36,3
716,0	63,4		846,0	63,0
727,0	101,9		874,5	101,9
738,0	158,5		902,5	162,9
749,0	246,7		929,5	256,7
754,5	302,7		956,0	386,5
760,0	359,9		982,5	620,1
771,0	537,0			

Hieraus ergeben sich für die Dissoziationswärme des Bariumsilicofluorids nach der Gleichung von Clauisius-Claeyron 43 000 cal. und für die des Natriumsilicofluorids 28 000 cal. Bei der Dissoziation wird gemäß der Gleichung: $\text{Me}^{\text{II}}\text{SiF}_6 = \text{Me}^{\text{II}}\text{F}_2 + \text{SiF}_4$ neben der Gasphase auch eine feste Phase, das Metallfluorid, gebildet. Es könnte nun der Fall eintreten, daß das gebildete Metallfluorid sich im Silicofluorid löst, was wohl denkbar ist, da beide Salzarten regulär kristallisieren. Damit würde aber eine dritte Phase überhaupt nicht entstehen können — falls eine lückenlose Mischkristallreihe existiert — und das ganze System wäre im unvollständigen Gleichgewicht. Andererseits wäre es auch möglich, daß analog den Ammoniakaten Verbindungen von dem Typus $x \text{ Me}^{\text{II}}\text{F}_2 \cdot y \text{ SiF}_4$ auftreten.

2. Abbauversuche.

Um diese Fragen zu lösen, wurden nunmehr Bariumsilicofluorid und Natriumsilicofluorid „abgebaut“, das heißt, es wurde einer gewogenen Probe der Substanz bei gegebener Temperatur Siliciumfluorid entzogen. Dieses trat in einen Glaskolben ein, der mittels eines Hahnes von der übrigen Apparatur getrennt werden konnte, und dessen Volumen durch Auswägen mit kohlensäurefreiem Wasser zu 242,6 ccm bestimmt worden war. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde der Dissoziationsdruck gemessen, der zum Kolben führende Hahn geschlossen und der Kolben, der sich in einem Thermostaten befand, evakuiert. Alsdann wurde der evakuierte Kolben wieder an das Reaktionsgefäß angeschlossen, bei derselben Temperatur wurde bis zur Einstellung des Gleichgewichts gewartet, evakuiert usw. Unter Vernachlässi-

¹⁾ E. de Haen, E. P. 222 838 [1924].

²⁾ E. de Haen, E. P. 219 971 [1924].

³⁾ Truchot, C. r. 98, 1330 [1884].