

Über das Atomgewicht des Rutheniums.

Von Theodor Vogt.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Einleitung.

Kaum ist in der Chemie ein Gebiet wiederzufinden, das immer und dauernd das Interesse aller Chemiker und Physiker, man kann fast sagen aller Naturwissenschaftler, so zu fesseln vermocht, das so viele und so hervorragende Forscher zu ernster, mühevoller Arbeit ermuntert hat, wie die Erforschung der Atomgewichte der Elemente.

Von der Zeit Lavoisiers an, der die Wage und mit ihr die quantitative Untersuchungsmethode in die Wissenschaft einführte, war man immer wieder bestrebt, die Verhältnisse, in denen sich die einzelnen Elemente zu Verbindungen vereinigen, mit größter Genauigkeit zu ermitteln. Bewundernswert ist der Scharfsinn, mit dem man zu allen Zeiten sich abgemüht hat, neue Methoden aufzusuchen und alte Erfahrungen zu verbessern und zu verfeinern, um das Ziel solcher Arbeiten mit immer mehr Aussicht auf exakte Durchführung der Versuche und somit mit immer größerer Vollkommenheit zu erreichen.

In den letztvergangenen Jahren ist die Ermittlung der Atomgewichte in ein neues Stadium getreten. Die intensivere Beschäftigung der Chemiker mit Physik und die durch die mächtig aufblühende physikalische Chemie neugeschaffenen Meß- und Untersuchungsmethoden haben auch auf dem Gebiete der analytischen Chemie neue Wege kennen gelehrt. Manche Fehlerquellen, die sich nun leicht vermeiden lassen, sind aufgedeckt und manch neue, in ihrer Einfachheit und Exaktheit überraschende Verfahrensweisen sind geschaffen worden. So tritt denn der Chemiker des 20. Jahrhunderts mit ganz anderen, ungleich wertvolleren Hilfsmitteln ausgerüstet an eine Atomgewichtsbe-

stimmung heran als der Forscher früherer Zeiten. Als leuchtendes Vorbild dieser modernen Arbeitsmethoden steht Th. W. Richards vor uns, dessen „experimentelle Untersuchungen über das Atomgewicht“¹⁾ grundlegend auch für die fernsten Zeiten bleiben werden. Ihm und seinen Mitarbeitern nachzustreben muß und wird der Wunsch und das Ziel jedes Chemikers sein, der sich auf diesem Gebiete zu betätigen versucht.

Überblickt man die Literatur über die Atomgewichtsbestimmungen, so fällt auf, daß die Atomgewichte der Platinmetalle bisher nur sehr selten ermittelt worden sind. Man könnte auf den Gedanken kommen, daß es die Seltenheit und die dadurch bedingte Kostbarkeit der Metalle sei, die die Forscher von solchen Untersuchungen bisher abgehalten habe. Das allein kann aber nicht der Grund sein. Hauptsache ist vielmehr, daß die Verbindungen der Platinmetalle bis heute noch nicht in so gründlicher Weise studiert worden sind, als es für die erfolgreiche Durchführung von Atomgewichtsbestimmungen unbedingt nötig ist. Soviele komplizierte Verbindungen auch bereits untersucht und beschrieben worden sind, die einfachsten Derivate, die sich zu exakten Bestimmungen eben infolge ihrer einfachen Zusammensetzung ganz besonders eignen, — an ihnen sind die älteren Forscher meist vorüber gegangen, ohne sie einer intensiven Untersuchung, deren sie wert sind, zu würdigen.

Hier Wandel zu schaffen, ist das Bestreben von A. Gutbier, der sich die Aufgabe gestellt hat, die Atomgewichte der Platinmetalle neu zu bestimmen. Die bisher von ihm²⁾ und seinen

¹⁾ Deutsche Ausgabe, besorgt v. J. Koppel. Hamburg u. Leipzig, Verlag von Leopold Voß. 1909.

²⁾ Vgl. A. Gutbier und seine Mitarbeiter: J. prakt. Chem. [2] 71 (1905), 358 u. 452; [2] 79 (1909), 235 u. 457; Z. anorg. Chem. 45 (1905), 166 u. 243; 46 (1905), 23; Ber. 38 (1905), 2105, 2107, 2385; 39 (1906), 616, 1292, 2716 u. 4134; 40 (1907), 690; 41 (1908), 210; 42 (1909), 1437, 2205, 3905, 4239, 4243 u. 4770; 43 (1910), 3228 u. 3234; 44 (1911), 306 u. 308; Sitzungsber. d. phys.-med. Soz. zu Erlangen 38 (1906), 140; Z. f. angew. Chemie 22 (1909), 487; Z. analyt. Chemie 48 (1909), 555; 49 (1910), 288 u. 492; Z. phys. Chemie 69 (1909), 304.

Vgl. ferner die Erlanger Dissertationen von K. Trenkner (1905); F. Ransohoff (1905); A. Krell (1906); H. Zwicker (1906); M. Woernle (1907); A. Hüttlinger (1907); P. Haas (1908); H. Dittmar (1909); K. Renz

Mitarbeitern publizierten Untersuchungen lehren, welch ungeheuer großes Material allein bei den Vorarbeiten zu diesen Bestimmungen zu erledigen war. In jahrelangen Experimentaluntersuchungen hat A. Gutbier mit seinen Mitarbeitern große Reihen von Verbindungen neu dargestellt und die schon bekannten Stoffe nochmals den Zwecken seiner Arbeiten entsprechend auf ihre charakteristischen Eigenschaften und ihr Verhalten hin geprüft.

Als nun im Jahre 1910 im Erlanger Laboratorium die Vorarbeiten für die Atomgewichtsbestimmung des Rutheniums zum Abschluß gekommen waren, stellte Herr Professor Gutbier mir die Aufgabe, die Neubestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes vorzunehmen. Aus dem weiter unten gegebenen geschichtlichen Teile geht hervor, wie dringend erwünscht eine derartige Revision war: ist doch das Atomgewicht des Rutheniums bisher eigentlich nur ein einziges Mal ermittelt worden.

Geschichtliches.

Im Jahre 1845 entdeckte Claus¹⁾ in dem in Königswasser unlöslichen Teile der Platinrückstände das Ruthenium, nachdem schon Osann²⁾ im Jahre 1828 auf die Existenz eines sechsten Platinmetalls hingewiesen hatte. Letzterer glaubte nämlich im sibirischen Platinerze zwei neue Metalle, Pleuranium und Ruthenium, entdeckt zu haben, von denen er das Ruthenium in Gestalt eines weißen Oxydes erhalten haben wollte. Dasselbe weiße Oxyd fand Osann³⁾ bei einer im Jahre 1845 wiederholten Untersuchung der erwähnten Rückstände, deren Gehalt an diesem Oxyd 7,6% betragen sollte.

Claus, dem man sehr eingehende Studien über das Ruthenium verdankt, konnte aber kurz nach der letzten Mitteilung Osanns überzeugend nachweisen, daß das vermeintliche weiße Rutheniumoxyd hauptsächlich ein Gemenge von Kieselsäure,

(1909); H. Gebhardt (1909); F. Falco (1909); K. Maisch (1909); F. Lindner (1909); G. A. Leuchs (1909); F. Bauriedel (1910); C. J. Obermaier (1910); M. Rieß (1910); H. Wießmann (1911); P. Walbinger (1911); D. Hoyer mann (1911).

¹⁾ Ann. 56 (1845), 257.

²⁾ Pogg. 14 (1828), 329.

³⁾ Pogg. 64 (1845), 206.

Titansäure und Zirkonsäure nebst Eisenoxyd, dem aber wirklich sehr geringe Mengen eines bisher unbekannten Elementes beigemengt waren, sei. Claus legte denn auch diesem neuen Grundstoffe den Namen Ruthenium bei¹⁾).

Das Ruthenium, von Claus²⁾ „das Zinn der Platinmetalle“ genannt, hat sich als fast ständiger Begleiter des Osmiridiums erkennen lassen. In dem sibirischen Platinerze fand Claus³⁾ bis zu 5,8⁰/₀, während der Gehalt des kalifornischen Erzes nach Gibbs⁴⁾ diesen Betrag noch übersteigt. Der Gehalt des Osmiridiums an Ruthenium rührt nach Wöhler⁵⁾ von einer diesem Erze fast immer beigemengten natürlichen Schwefelverbindung, dem Laurit, Ru_2S_3 , her; der Rutheniumgehalt scheint vom Osmiumgehalt abhängig zu sein, da er mit der Menge des Osmiums steigt und fällt. Außerdem ist Ruthenium noch in geringen Mengen im Irit — nach Claus einem Gemenge von Osmiridium und Chromeisenstein — gefunden worden.

Das Verdienst, das Atomgewicht des Rutheniums zum ersten Male bestimmt zu haben, gebührt dem Entdecker dieses Elementes, Claus. Er benützte als Analysensubstanz Kaliumhexachlororutheneat, K_2RuCl_6 , und beschreibt seine Versuche folgendermaßen⁶⁾:

„Die Analyse der Hauptverbindung des Salzes $2\text{KCl} + \text{Ru}_2\text{Cl}_6$ wurde nach zwei sich gegenseitig kontrollierenden Methoden bewerkstelligt. Es wurde in einer Röhrenkugel abgewogen und mit Wasserstoff reduziert, der Gewichtsverlust be-

¹⁾ Es ist geschichtlich interessant, daß auch der Altmeister Berzelius Ruthenium öfters angetroffen hat, ohne es jedoch richtig zu erkennen. Claus schreibt nämlich (Bull. Acad. Pétersb. 1 (1859), 106): „Man sieht ganz deutlich, daß Berzelius oft Rutheniumverbindungen unter seinen Händen gehabt, sie aber stets für die des Iridiums gehalten hat. Daher legte er auch dem Iridium eine Eigenschaft bei, welche es gar nicht besitzt, nämlich die, mit Salpeter und Kali geglüht, eine orangefarbige Lösung zu geben, eine der ausgezeichnetsten Eigenschaften des Rutheniums, während reines Iridium dabei eine indigoblaue Flüssigkeit gibt.“

²⁾ Bull. Acad. Pétersb. 2 (1860), 359.

³⁾ Ann. 56 (1845), 257; 59 (1846), 234; 63 (1847), 359.

⁴⁾ Am. J. sci. [Sill.] 29 (1860), 427; 31 (1861), 63; 34 (1862), 341.

⁵⁾ Ann. 159 (1866), 116; 146 (1868), 263 u. 375; 151 (1869), 374.

⁶⁾ Pogg. 65 (1845), 216.

stimmt und als Chlor in Rechnung genommen. Das Gemenge von KCl und Metall wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung in einem Platinschälchen abgeraucht und das trockene Salz schwach geglüht und gewogen. Das auf einem sehr kleinen Filter gesammelte Metall wurde in einen Platintiegel getan, das Filter zur Asche verbrannt, dem Metall hinzugefügt und in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht.

Die andere Methode, welche die direkte Bestimmung des Chlors zum Hauptzweck hatte, bestand darin, daß man das in einem Platintiegel abgewogene Salz, mit der gehörigen Menge Ätzbaryt gemischt, mit Wasser anfeuchtete, eintrocknen ließ und hierauf in einem Strome von Wasserstoff reduzierte. Die reduzierte Masse, aufgeweicht, wurde auf ein Filter gegeben, anfangs mit siedendem Wasser gut ausgelaugt, später mit salpetersäurehaltigem Wasser. Aus der Flüssigkeit wurde das Chlor auf die gewöhnliche Weise als Chlorsilber gefällt und dieses nach dem Schmelzen gewogen; ferner das Kali als schwefelsaures Kali bestimmt, indem man erst das Silber durch Salzsäure, dann den Baryt als schwefelsaures Salz entfernte, die Flüssigkeit bis zur Trockene abrauchte und das Salz glühte. Das Metall wurde wie früher bestimmt.

Die Darstellung eines zur Analyse tauglichen Salzes von bestimmter Zusammensetzung unterliegt vielen Schwierigkeiten, welche in der leichten Zersetzbarkeit des Rutheniumchlorids ihren Grund haben. Raucht man nämlich die Auflösung des Rutheniumoxydkalis, in Königswasser mit KCl vermischt ab, so kristallisiert ein Salz heraus, das nach dem Auswaschen und Trocknen zwar ein gleichförmiges kristallinisches Pulver darstellt, an welchem man mit der Lupe keinen fremdartigen Körper entdeckt; betrachtet man es aber unter einer 400fachen Vergrößerung, so nimmt man Kristalle von drei verschiedenen Formen wahr. Der größte Teil besteht aus orangefarbenen, durchsichtigen Kuben, weniger häufig sind gelbe, durchsichtige Oktaeder mit ganz eigentümlichen Zeichnungen im Innern der Kristalle, ferner eine geringe Menge dunkelblauer Prismen und undurchsichtiger amorpher Körper. Die drei Kristallformen gehören wahrscheinlich drei verschiedenen Chlorstufen an; der amorphe Körper ist ein basisches Chlorid des Rutheniums, welches sich beim Auswaschen des neutralen Salzes mit Wasser

bildet. Um das kubische Salz in möglichster Reinheit zu gewinnen, übergießt man das gemengte Salz in einem Becherglase mit Wasser, das mit Salzsäure sauer gemacht worden ist. Hierauf löst sich das oktaedrische und prismatische Salz, und das basische Pulver schlämmt sich in der Flüssigkeit auf, während das kubische Salz sich als eine feste Schicht am Boden des Glases ablagert, von dem die Lösung mit dem aufgeschlammten Pulver leicht abgegossen werden kann. Man spült die Kristalle mit etwas saurem Wasser ab und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur. Ein so gereinigtes Salz zeigt unter dem Mikroskop nur kubische Kristalle ohne fremde Beimengung. Um es zur Analyse gehörig zu trocknen, wurde es bei 200° mit Chlorgas behandelt. Es gaben

I.

	1,096 g Salz	100 Theile
Metall	0,316 g	28,96 "
Chlorkalium	0,455 g	{ 21,45 " K
		{ 19,35 " Cl}
Verlust als Chlor berechnet	0,339 g	30,24 " Cl} 49,59

II.

	0,990 g Salz	100 Theile
Metall	0,282 g	28,48 "
Chlorkalium	0,409 g	{ 21,78 " K
		{ 19,60 " Cl}
Verlust als Chlor berechnet	0,310 g	30,22 " Cl} 49,82

III.

	1,003 g Salz	100 Theile
Metall	0,290 g	28,91 "
Chlorkalium	0,412 g	{ 21,59 " K
		{ 19,49 " Cl}
Verlust als Chlor berechnet	0,301 g	30,04 " Cl} 49,53

Direkte Bestimmung des Chlors.

I.

0,704 g gaben 1,364 g Chlorsilber, also 48,30% Chlor.

II.

0,654 g gaben 1,268 g Chlorsilber, also 48,95% Chlor.

Es war also noch etwas Wasser in dem Salze, doch weniger als ein Prozent. Vergleicht man die Resultate dieser Analysen mit denen, welche die Untersuchung des Kaliumrhodiumchlorids

gegeben haben (s. Berzelius in diesen Annalen Bd. 13, S. 442), so ergibt sich eine merkwürdige Übereinstimmung; diese wird aber noch größer, wenn man die Oxyde des Rutheniums mit denen des Rhodiums vergleicht. 0,838 g des pulverförmigen, reduzierten Rutheniums oxydierten sich anfangs beim Erglühen sehr leicht und nahmen in kurzer Zeit 15 % Oxygen auf, dann folgte die Oxydation langsamer. Nachdem beim Glühen auf der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge das Oxyd nicht mehr an Gewicht zunahm, wurde es in einem Windofen einer heftigen Glühhitze ausgesetzt, wobei es noch einige Milligramm Oxygen absorbierte. Die ganze Menge des verschluckten Oxygens betrug 0,155 g, also auf 100 Teile Metall 18,4 Oxygen.

0,752 g eines schwarzen Rutheniumoxydhydrates, das durch kohleensaures Kali aus der Lösung des Rutheniumchlorids gefällt und darauf acht Tage hindurch ausgewaschen worden war, gab bei der Analyse

0,166 g Wasser
0,102 g Oxygen
0,424 g Metall
0,060 g Kalihydrat.

Das wasserleere, kalifreie Oxyd enthält also auf 75,9 Teile Metall 18 Teile Sauerstoff, nahe so, wie Berzelius die Zusammensetzung des Rhodiumoxyds $\ddot{R}$ gefunden hat.

Es ist also das analysierte trockene Salz $= 2 KCl + Ru_2Cl_6$, das durchs Glühen erhaltene Oxyd $= 3 Ru + \ddot{Ru}$, das gefällte Oxyd in reinem Zustand $\ddot{Ru}$.

Hieraus ergibt sich, daß das Ruthenium ein merkwürdiger Paarling des Rhodiums ist, das in seinen Verbindungsverhältnissen dem Rhodium ganz gleich ist. Man kann also mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es mit Rhodium isomorph ist und ein ihm gleiches Atomgewicht, nämlich 651,387 hat.“

Claus fand demnach für das Atomgewicht des Rutheniums die Zahl 651,387 für Sauerstoff $= 100$; umgerechnet auf Sauerstoff $= 16$ ergibt sich Ruthenium $= 114,35$. Später nahm Claus¹⁾ an, daß das Atomgewicht nicht höher als 104 sein könne; mit dieser Zahl hat er später denn auch immer gerechnet.

¹⁾ Bull. Acad. Pétersb. 2 (1859), 102.

Aber einen großen Irrtum von Claus entdeckte A. Joly¹⁾, so daß die Clausschen Analysen direkt wertlos wurden. A. Joly konnte nämlich zeigen, daß Claus nicht, wie er annahm, Kaliumhexachlororutheneat $K_2[RuCl_6]$, sondern Kaliumpentachloronitrosorutheneat $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ analysierte, eine jener schönen Verbindungen, über deren Konstitution uns erst vor kurzer Zeit A. Werner²⁾ aufgeklärt hat.

Joly schreibt folgendes:

„La formule $RuCl_3(AzO) 2 KCl$ doit être substituée à la formule de Claus $RuCl_4 2 KCl$.

Chauffée en présence d'un excès de carbonate de chaux pur, la matière laisse dégager un produit nitré, et après réduction par le cuivre ou recueil de l'azote. Le dosage du chlore donne 5^{at} au lieu de 6^{at} qui exigerait la formule de Claus; les dosages du ruthénium et du chlorure de potassium concordent sensiblement avec les résultats de Claus. Mais celui-ci, de là son erreur a dosé le chlore du chlorure de ruthénium par perte et la substitution de $AzO = 30$ à $Cl = 35,5$ n'apporte dans le calcul de la formule qu'une différence très faible. L'analyse du chlorosel ammoniacque $RuCl_3(AzO) 2 AzH_4Cl$ donne 3^{at} d'Azote au lieu de 2^{at} (formule de Claus $RuCl_4 2 AzH_4Cl$) et 5^{at} de chlore au lieu de 6^{at}.

Enfin bien qu'il soit hydraté et d'un maniement plus difficile, le sel de sodium $RuCl_3(AzO) 2 NaCl + 3 H_2O$ donne des résultats analogues aux précédents.

La présence du groupement AzO se trouve justifiée d'ailleurs par les faits suivants:

Le sesquichlorure brun de ruthénium, obtenu en chauffant l'acide hyperruthénique en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, se transforme peu à peu, en présence d'un excès hypoazotide liquide rouge violacé incristallisable qui, avec les chlorures alcalins, reproduit les sels précédents. La réaction ne se produit pas à froid; elle n'a lieu, qu'au moment où élevant la température, on dédouble le composé nitré en acide azotique et bioxyde d'azote. Il suffit d'ailleurs de chauffer les sesquichlorure dans un courant de bioxyde d'Azote pour effectuer la réaction.

¹⁾ Compt. rend. 107 (1886), 995.

²⁾ Ber. 40 (1910), 2614.

Lorsqu'on chauffe le ruthénium, mélangé de KCl ou NaCl dans un courant de chlore, on n'obtient que le sesquichlorure. Tous les procédés de chloruration échouent pour obtenir les sels rouges qu'en dissolvent dans l'acide chlorhydrique le produit de la fusion du ruthénium avec le nitre, c'est-à-dire un ruthénate mélangé d'un excès d'azotite alcalin. Mais, en apparence ici, Claus n'obtenait qu'un mélangé de sesquichlorure double (chlororuthénite $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4 \text{KCl}$) avec le sel rouge En résumé, les sels décrits par Claus ne sont pas des chlororuthénats; pour le ruthénium comme pour le rhodium, les composés du type $\text{RuCl}_4 \cdot n\text{MCl}$ sont inconnus jusqu'ici L'analyse de sels précédemment décrits m'a montré que le poids atomique du ruthénium devait être probablement diminué de 2 unités environ“.

Auch Jas. Lewis Howe¹⁾ hat später noch festgestellt, daß eines der Salze, welche Claus 1845 zur Entdeckung des Rutheniums als eines neuen Elementes führten, nicht, wie Claus annahm, dem Kaliumtetrachloroplatat $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ entsprechend zusammengesetzt ist, sondern ebenfalls eine Nitroverbindung, nämlich Kaliumpentachloronitrosorutheneat $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, darstellt.

S. C. Lind²⁾ hat dieses Salz in wässriger Lösung untersucht und 1. die Leitfähigkeit der Verbindung bei 22° in Konzentrationen zwischen $n/_{20}$ und $n/_{2560}$ bestimmt, 2. die durch das Salz bewirkte Gefrierpunktserniedrigung des Wassers ermittelt und 3. untersucht, nach welcher Richtung das Ruthenium bei der Elektrolyse wandert.

Das Resultat war folgendes:

1. Die Verbindung ist in wässriger Lösung durchaus beständig, denn die Leitfähigkeit zeigte im Laufe zweier Wochen keine Änderung; die molare Leitfähigkeit liegt derjenigen des Kaliumhexachloroplatineats $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ sehr nahe.

2. Das Salz ist den Messungen des Gefrierpunktes nach in wässriger Lösung in drei Ionen dissoziiert.

3. Ruthenium ist im negativen Ion zugegen.

Durch alle diese Versuche ist endgültig festgestellt, daß Claus einen großen Fehler beging, und daß daher seine Atom-

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 16 (1893), 388.

²⁾ C.-B. 1893, II, 1163.

gewichtsbestimmungen nur noch historisches Interesse beanspruchen können.

Joly, der schon 1888 nachgewiesen hatte, daß das Atomgewicht um Zwei vermindert werden müsse, fand, als er weiter forschte, daß Rutheniumdioxyd die geeignetste Verbindung sei, mit deren Hilfe man das Atomgewicht neu bestimmen könne. Er schreibt wörtlich¹⁾:

„Le bioxyde de ruthénium, indécomposable par la chaleur seule au-dessous de 1000°, réductible par l'hydrogène à très basse température et contenant plus de 75 pour 100 de métal, offre les conditions les plus favorables à une analyse précise. Cependant, lorsqu'on cherche à l'obtenir par le grillage du métal, même divisé, on n'atteint que difficilement et lentement l'absorption d'oxygène maxima. Il faut de toute nécessité le préparer en décomposant par la chaleur les oxydes supérieurs, telsque $\text{Ru}_2\text{O}_5\text{Aq}$, ou $\text{Ru}_4\text{O}_9\text{Aq}$, qui résultent de l'action de l'eau sur l'acide hyperruthénique; tous les deux en effet donnent du bioxyde parfaitement pur quand on les chauffe au-dessous de 440°.“

Die Jolyschen Resultate stimmen daher auch sehr gut unter sich überein.

	RuO_2	Ru	
			
I.	2,1387 g	1,6267	76,06 pour 100
II.	2,5846 g	1,9658	76,06 „ „
III.	2,3682 g	1,8016	76,07 „ „
IV.	2,8849 g	2,1939	76,05 „ „

On calcule de là

Pour H = 1	$\text{Ru} = 101,41$
Pour O = 16	$\text{Ru} = 101,66.$

Um diese Resultate zu kontrollieren, analysierte er auch das von Claus irrtümlich benutzte Kaliumpentachloronitrosorutheneat $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$. Die Analyse des Kalium- und Natriumsalzes war natürlich nicht so einfach wie die des Dioxydes, darum differieren die Resultate auch ziemlich von denen der ersten Versuchsreihe; infolgedessen verwirft sie der Autor selbst.

¹⁾ Compt. rend. 108 (1889), 946.

Joly äußert sich darüber wie folgt:

„Les analyses du sel potassique et du sel sodique sont plus compliquées que les précédentes: aussi conduisent-elles à des nombres un peu différents. Il faut en effet, après réduction par l'hydrogène, séparer par l'eau, le métal du chlorure alcalin. Celui-ci, retient presque toujours du ruthénium, que l'on n'élimine que difficilement. Le métal doit être réduit de nouveau, ce qui nécessite plusieurs opérations successives et entraînant des pertes. Le dosage du métal sera un minimum; par contre, le chlorure de potassium, sera trop fort, d'autant plus que la réduction par l'hydrogène du composé nitrosé détermine la formation de chlorhydrate d'ammoniaque qui peut n'être pas éliminé en totalité. On calcule

Par l'analyse du sel sodique . . Ru 101

Par l'analyse du sel potassique . Ru 100,9

Par le rapport de Ru à KCl . . Ru 100,3.“

Überblicken wir zum Schlusse noch einmal diese historischen Notizen, so erkennen wir, daß unsere Kenntnis vom Atomgewicht des Rutheniums einzig und allein auf den vier von Joly ausgeführten Analysen des Dioxyd beruht. Unter diesen Umständen schien es angezeigt, das Atomgewicht dieses Elementes von neuem zu bestimmen. Auf Veranlassung des Herrn Professor Gutbier ist diese Aufgabe in einer Reihe von Untersuchungen in Angriff genommen worden. Meine Arbeit, deren Ergebnisse ich im folgenden Teile zusammenstelle, ist der erste bisher fertig gestellte Teil dieser Versuchsreihen.

Das Ausgangsmaterial.

Eine Untersuchung wie die vorliegende kann allein mit den Hilfsmitteln eines wissenschaftlichen chemischen Laboratoriums nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Gewinnung des Rutheniums aus den Platinerzen bezw. dem Osmiridium ist eine äußerst schwierige Operation, und andererseits ist es dem wissenschaftlichen Laboratorium so gut wie unmöglich, sich die hierzu notwendigen großen Mengen von Platinerzen zu verschaffen. Um so dankbarer ist es zu begrüßen, daß die deutsche Technik in der Lage ist, für wissenschaftliche Untersuchungen reines Material zur Verfügung stellen zu können.

Das mir übergebene Ruthenium war für Herrn Professor Gutbier von der Firma W. C. Heraeus in Hanau nach geheim zu haltendem Verfahren dargestellt worden und hatte im Erlanger Laboratorium schon zu den bereits publizierten und zu anderen, erst später zu veröffentlichenden Untersuchungen gedient. Es war, bevor ich es in Empfang nahm, im ganzen schon achtmal über das Tetroxyd destilliert und somit im Zustande allergrößter chemischer Reinheit. Tatsächlich enthielt das Ausgangsmaterial, das ich in Form eines außerordentlich feinen Pulvers erhielt, nach mühevollen Versuchen, die A. Gutbier mit mehreren Mitarbeitern ausgeführt hat, keine Spur eines fremden Metalls¹⁾. Der Firma Heraeus, der auch an dieser Stelle für die gütige Überlassung des kostbaren Materials der aufrichtigste Dank ausgesprochen sei, gereicht dieser Befund zur höchsten Ehre.

Überführung des Rutheniums in lösliche Form.

Jede Experimentaluntersuchung über das Ruthenium hat mit einer ebenso schwierigen als unangenehmen Aufgabe zu beginnen: mit dem Aufschluß des Materials und seiner Überführung in lösliche Form.

Die zahlreichen Versuche, die A. Gutbier im Verein mit F. Falco und H. Zwickler, später mit G. A. Leuchs, H. Wießmann und mir ausführte, haben übereinstimmendargetan, daß das von Claus ersonnene Verfahren für Arbeiten im wissenschaftlichen Laboratorium vor allen übrigen den Vorzug verdient. Es ist daher versucht worden, diese Methode so auszugestalten, daß sie in möglichst kurzer Zeit und unter möglichster Vermeidung von Substanzverlusten zum Ziele führt.

Die von Claus²⁾ 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

¹⁾ Vergl. A. Gutbier, Z. anorg. Chem. 22 (1909), 487.

²⁾ Bull. Acad. Pétersb. [2] 1 (1859), 97.

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 Kristallen ab. Die Operation neigt ihrem Ende zu, wenn in dem Glasballon goldgelb gefärbte Dämpfe, ein Gemisch von Chlor und Rutheniumtetroxyd, auftreten¹⁾.

Eine große Reihe von Versuchen lehrte, daß es nicht vorteilhaft ist, pulverförmiges Ruthenium direkt mit Kaliumhydroxyd und -nitrat 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 Teilen dem geschmolzenen Kaliumhydroxyd hinzuzufügen, da das Schäumen der Masse durch diese Versuchsanordnung auch nicht verhindert werden kann. Sehr ruhig aber verläuft der Prozeß, wenn man zunächst in der flachen Silberschale die nötige Menge von Kaliumhydroxyd schmilzt und in die Schmelze nach und nach abwechselnd Kaliumnitrat und Rutheniumpulver in kleinen Portionen einträgt. Durch dieses Verfahren wird der Aufschluß des Metalls sehr schnell und absolut ruhig bewirkt.

Ein Überschuß von Kaliumhydroxyd ist zwecklos, da das im Überschuß zugesetzte Oxydationsmittel nicht gelöst wird, sondern in Form von kleinen glänzenden Flitterchen in der

¹⁾ Es sei kurz erwähnt, daß nach Versuchen von A. Gutbier und F. Falco das von Jas. Lewis Howe (J. Am. Chem. Soc. **23** (1901), 777) ausgearbeitete und später von Leidié u. Quenessen (Bull. soc. chim [3] **27** (1902), 179) benutzte Verfahren zum Aufschluß von Ruthenium mittels Natriumperoxyd im Nickeltiegel sich nicht besonders eignet. Es wird nämlich bei dieser Oxydation eine erhebliche Menge Nickel mitgelöst, die man wieder entfernen muß, und andererseits macht sich der notwendige Überschuß des Peroxyds beim Auflösen des Reaktionsproduktes in Wasser störend bemerkbar: trotz energischer Kühlung mit Eis tritt bei dem Lösungsprozesse eine so große Wärmeentwicklung auf, daß sich ein beträchtlicher Teil des Ruthenats wieder zersetzt.

geschmolzenen Masse umherschwimmt; es läßt sich zwar durch Zugabe von mehr Kaliumhydroxyd in Lösung bringen, doch erweist sich beides für den eigentlichen Oxydationsprozeß als zwecklos. 4 Teile pulverförmiges Ruthenium bedürfen nicht mehr als 33 Teile Kaliumhydroxyd und 4 Teile Kaliumnitrat, um quantitativ in Kaliumruthenat übergeführt zu werden.

Da Kaliumruthenat ziemlich hygroskopisch ist, muß die Schmelze schnell abgekühlt werden. Claus hat vorgeschlagen, die flüssige Masse in eine Eisenschale auszugießen; A. Gutbier und F. Falco haben später das Verfahren dahin modifiziert, daß sie die Schmelze in eine sauber gereinigte gußeiserne Rinne ausgossen, die einen etwas geringeren Durchmesser als der Tubus der später verwendeten Retorte besaß. Für Zwecke der Atomgewichtsbestimmung mußte aber eine Berührung der Schmelze mit Eisen vermieden werden. Ich habe daher die Schmelze durch Eintauchen der Silberschale in Eiswasser schnell zur Abkühlung gebracht und gefunden, daß sich der Schmelzkuchen unter solchen Bedingungen ebenfalls leicht, aber meist nur in einem Stücke entfernen läßt. Eine schnelle Zerkleinerung der Masse ist dann aber unbedingt nötig.

Die Verarbeitung jeder einzelnen Schmelze ist nicht zu empfehlen. Man führt zur Erzielung guter Ausbeuten immer eine größere Menge von Ruthenium in kleinen Anteilen in Kaliumruthenat über, sammelt die erkalteten und zerkleinerten Massen im Exsikkator und nimmt die Lösung und Behandlung mit Chlor erst dann vor, wenn etwa 10 bis 20 g Metall aufgeschlossen worden sind. Die einzelnen Stücke erst in Wasser zu lösen und die so erhaltene Flüssigkeit dann in die Retorte zu gießen, hat sich wegen der Leichtzersetzlichkeit des gelösten Ruthenats nicht als zweckmäßig erwiesen. Die bekannte Zersetzlichkeit der Ruthenatlösung kann dagegen ganz bequem und zum größten Teile dadurch vermieden werden, daß man die Schmelze erst in der Retorte löst, um so mehr, als unter solchen Umständen auch eine viel geringere Menge von Wasser zur Lösung des Materials ausreicht.

Da die von Claus vorgeschlagene Apparatur sich als ganz und gar unzuweckmäßig erwies, haben A. Gutbier und H. Zwickler einen neuen, vollkommen aus Glas bestehenden und durch Glasschliffe zusammengehaltenen Apparat konstruiert,

den auch ich benutzte, und den ich in folgendem kurz beschreiben will.

Chlor wird in einem Kippschen Apparat aus Chlorkalkwürfeln 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 weites Glasrohr in die Ruthenatlösung ein. Man verwendet ein Einleitungsrohr von möglichst großem Durchmesser, um Verstopfungen durch Salzausscheidung zu verhindern. Die Retorte selbst hat einen Inhalt von $1\frac{1}{4}$ l. Die unhandlich lange Glasröhre, die Claus benutzte, ist durch einen mit zwei Glasschliffen versehenen Rundkolben, der bis an die Schliffe in eine Kältemischung (Eis und Kochsalz) eingebettet wird, ersetzt. Durch ein weites Zwischenstück, dessen verjüngtes, etwas über $1\frac{1}{2}$ 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 erfahren eine immer zunehmende Neigung, damit der Abfluß des sich schon im Verbindungsstücke teilweise zu Tröpfchen verdichtenden Tetroxyds leicht vor sich geht. Durch die relativ große Weite des Rohres ist eine Verstopfung ausgeschlossen. Sollte sich, was aber nur selten 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 darbietenden Kolben verdichtet. Um aber unbedingt 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 zur Hälfte gefüllte Waschflasche und nach dieser noch ein mit verdünntem Alkohol beschicktes Glasgefäß, das so geformt ist,

daß es mit einer Wasserstrahlluftpumpe direkt verbunden werden kann.

Den Aufschluß des Rutheniums, den Claus¹⁾ schon als „zeitraubend, schwierig, höchst langweilig und nicht ohne Gefahr für die Gesundheit“ — ich kann ihm hierin übrigens nur beistimmen — bezeichnet, bewerkstelligte ich auf Grund der soeben mitgeteilten Erfahrungen in folgender Weise:

Ich schmolz in einer flachen Silberschale 33 g reines Kaliumhydroxyd²⁾ zusammen, löste in der Schmelze etwa 1 g reines Kaliumnitrat³⁾, von dem ich mir 4 g genau abgewogen hatte, und trug auf die geschmolzene Masse feinst pulverisiertes Ruthenium, von welchem ebenfalls 4 g genau abgewogen worden waren, vorsichtig und in sehr kleinen Anteilen mittels eines Platinspatels auf. Das Metall wird von der Schmelze sogleich aufgenommen, ohne daß sie dabei ins Schäumen kommt oder gar spritzt. Mit dem Auftragen von Rutheniumpulver fuhr ich fort, bis Spuren ungelöst blieben, setzte dann abermals etwa 1 g Kaliumnitrat hinzu, streute wieder Metall auf und operierte in dieser Art und Weise weiter, bis die abgewogene Metallmenge aufgebraucht war und die letzten Spuren des Rutheniumpulvers durch die letzten Reste des abgewogenen Kaliumnitrats in der gewünschten Weise angegriffen worden waren.

Während dieser ganzen Operation wird die Schmelze durch einen Bunsenbrenner im Fluß erhalten; durch Regulieren der Flamme läßt sich der Schmelzprozeß derart leiten, daß einerseits eine zu lebhafte Sauerstoffentwicklung hintangehalten wird, andererseits aber die für eine ausgiebige Oxydation erforderliche Temperatur erhalten bleibt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ - 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 Partikeln, mit einer Schicht von Kaliumruthenat überzogen, zurück.

Man faßt nunmehr die Schale mit einer Silberzange und kühlt sie durch Einstellen in Eiswasser schnell ab. Die ein-

¹⁾ J. prakt. Chem. 79 (1860), 480.

²⁾ Reinstes Präparat von C. A. F. Kahlbaum-Berlin.

³⁾ Ebensolches Präparat; von mir noch in später zu beschreibender Weise gereinigt.

zelenen Stücke der Schmelze werden in einer im Exsikkator stehenden Schale bis zur Verwendung aufbewahrt, Hat man auf solche Weise genügend Material für mehrere Destillationen im Chlorstrom gesammelt, so wird der Apparat in der durch die vorangehende Beschreibung veranschaulichten Weise zusammengesetzt und auf absolut dichten Verschluß geprüft.

Wird nun ein recht lebhafter Chlorstrom eingeleitet, so löst sich die Schmelze leicht zu einer orangefarbenen Flüssigkeit und erwärmt sich; in gleichem Maße erhöht sich auch die Temperatur des in der Schale befindlichen Kühlwassers. Die Lösung nimmt weiter eine blaugrüne Farbe an, und man bemerkt bald, wie sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Tröpfchen in charakteristischer Weise hin- und herbewegen und sich nach und nach zu größeren Tropfen vereinigen. Dann treten in dem geneigten Retortenhalse rotgelbe Dämpfe auf und verdichten sich bereits schon hier, besonders aber in der mit der Kältemischung gekühlten Vorlage zu den Kristallen 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 gleichmäßig.

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 beheben.

Das Ende der Operation, das sich schon durch Aufhellung der Farbe des Retorteninhaltes anzeigt, wird dadurch festgestellt, daß man, wenn sich der Prozeß zu verlangsamten scheint, die im Retortenhalse befindlichen öligen Tropfen mit einer kleinen rußenden Flamme vorsichtig in die Vorlage übertreibt, dann den Retortenhals mit einem nassen Tuch bedeckt und nun abwartet, ob im Verlaufe von weiteren zehn Minuten eine Neubildung solcher Tröpfchen auftritt. Bei regulärem Verlaufe der Operation verschwindet mit den gelben Tröpfchen gleichzeitig die charakteristische Farbe des Tetroxyds im Retortenhalse und macht der gelbgrünen Farbe des Chlors Platz.

Von meinen Erfahrungen möchte ich noch anfügen, daß Licht und Wärme den Prozeß zu beschleunigen scheinen; im Sommer ging die Destillation angenehmer und schneller vor sich. Allerdings sei dringend davor gewarnt, im direkten Sonnenlicht zu arbeiten, da sich das Tetroxyd unter diesen Bedingungen explosionsartig zersetzen kann. Ich werde hierauf noch weiter unten zurückkommen.

Wenn nun die gesamte Menge des Rutheniumtetroxyds in die Vorlage übergeführt worden ist, beginnt die allerunangenehmste Aufgabe, die die Destillation mit sich bringt: die Auseinandernahme des Apparates und die weitere Verarbeitung des Tetroxyds.

Da man es mit chlorgeschwängerten Lösungen zu tun hat, und da nach den im Erlanger Laboratorium gesammelten Erfahrungen nur wenige selbst gegen vollkommen chlorfreies Tetroxyd unempfindlich sind, so soll man es sich zur Regel machen, sehr vorsichtig zu sein und folgendermaßen zu verfahren.

Man entfernt den Chlorentwicklungsapparat und die Waschflasche, gießt den in dem die Apparatur beschließenden Gefäße befindlichen Alkohol in die Retorte, die man jetzt, ohne das zur ersten Vorlage führende Verbindungsstück zu lösen, abnimmt¹⁾. Dann füllt man das wieder eingeschaltete letzte Gefäß mit frischem Alkohol, verbindet es mit der Wasserstrahl-Luftpumpe und saugt nun längere Zeit einen kräftigen Luftstrom durch den Apparat hindurch. Auf diese Weise wird das lästige Chlor aus dem Apparat selbst vollständig entfernt, ohne daß Verluste an Tetroxyd entstehen, da etwa mit übergerissene Dämpfe in den Vorlagen vollständig zurückgehalten, d. h. absorbiert oder reduziert werden.

Bei der Weiterverarbeitung des Rutheniumtetroxydes kann es sich nunmehr um zwei verschiedene Fälle handeln: um den einen, in dem man das Tetroxyd selbst rein zu erhalten wünscht, und den anderen, in dem man das Produkt in andere, leicht zu behandelnde Verbindungen überführen will.

Die höchst unangenehmen Eigenschaften des Rutheniumtetroxyds, z. B. sein ozonartiger Geruch, die Explosionsgefahr,

¹⁾ Man gibt den Inhalt zu den Rückständen.

mit der man beim Arbeiten mit diesem so außerordentlich reaktionsfähigen Stoffe immer zu rechnen hat, seine toxischen Wirkungen u. s. w., sie alle laden keineswegs dazu ein, sich länger als unbedingt nötig praktisch mit dieser Verbindung zu beschäftigen. Wenn also nicht zwingende Gründe vorliegen, das Tetroxyd selbst rein darzustellen, wird man immer und gern den zweiten oben genannten Weg einschlagen und die Verbindung möglichst bald zerstören.

Wie aus dem nächsten Abschnitte meiner Arbeit hervorgeht, kam es für mich darauf an, zunächst Wasserstoffruthenichlorid H_2RuCl_5 darzustellen. Um diese Substanz zu gewinnen, bieten sich zwei Möglichkeiten. Man kann entweder das Tetroxyd direkt mit Salzsäure nach der Gleichung



zersetzen, oder man kann die wässrige Lösung von Tetroxyd zunächst zu niederen Oxydgemischen durch einige Tropfen Alkohol reduzieren und dann das Gemenge der Reaktionsprodukte in Salzsäure aufnehmen. Beide Verfahrungsweisen liefern dasselbe Produkt.

Das erste Verfahren ist durch Versuche und Experimente von A. Gutbier und F. Falco so vereinfacht worden, daß es ohne Schwierigkeiten gelingt. Der zweite Weg war interessanter, wenn auch gefährlicher; ich wählte ihn, um die besten Bedingungen ausfindig zu machen.

Die geringste Menge organischer Substanz genügt, um große Mengen von Rutheniumtetroxyd augenblicklich zu reduzieren; ist das Oxyd fest, so steigert sich die Reaktionsgeschwindigkeit leicht bis zu ganz außerordentlich heftig verlaufenden Explosionen, von deren Furchtbarkeit sich der Fernerstehende keinen Begriff machen kann¹⁾. Auch ich blieb — allerdings nicht bei einer Reduktion — von einer solchen Explosion nicht verschont. Als ich bei einem meiner Versuche die Vorlage aus der Kältemischung nahm und dabei zufällig im grellen Sonnenlicht arbeitete, flog der ganze Inhalt unter Feuererscheinung und unter donnerähnlichem Knall aus der Vorlage heraus, glücklicherweise ohne mich ernstlich zu verletzen;

¹⁾ Von derartigen Explosionen haben H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (Ann. Chim. Phys. [5] 4 (1875), 537), Jas. Lewis Howe (Chem. N. 78 (1898), 269) und A. Gutbier und H. Zwickler berichtet.

außer einer Verbrennung des Ohres hatte ich keinen Schaden gelitten.

Solche Vorgänge warnen aber, und deshalb nahm ich später die Arbeiten mit dem Tetroxyd immer im Halbdunkel vor¹⁾.

Um nun das Tetroxyd zu reduzieren, empfehle ich folgendes Verfahren:

Die von Chlor in oben beschriebener Weise befreite Vorlage wird im Halbdunkel aus der Kältemischung herausgenommen. Dann löst man die Kristalle unter Schütteln vorsichtig in lauwarmem Wasser, bettet die Vorlage mit der klaren goldgelben Lösung wieder in die Kältemischung ein und gibt erst, wenn die Flüssigkeit wieder stark abgekühlt ist, einige Tropfen gleichfalls gekühlten, chemisch reinen absoluten Alkohol hinzu. Die Reduktion tritt sofort ein und erfolgt quantitativ, ohne — soweit meine Erfahrung reicht — den Experimentator in Gefahr zu bringen.

Das Reaktionsprodukt stellt eine tiefschwarze Flüssigkeit dar, auf der metallartig schimmernde Häutchen umherschwimmen. Sie besitzt kolloide Eigenschaften, da sie sich durch Filter gießen läßt, ohne vollständig zu koagulieren. Die Beständigkeit dieser kolloiden Lösung ist aber meist, wenn nämlich nicht in sehr großer Verdünnung gearbeitet wird, nicht sehr groß; während das Sol im ungereinigten Zustand ziemlich lange Zeit bestehen bleibt, geht es während der Dialyse, also bei der Reinigung von Elektrolyten in Pergamentsäcken, ziemlich schnell

¹⁾ Noch auf einen anderen Punkt, nämlich die Giftigkeit des Rutheniumtetroxyds, möchte ich mit ein paar Worten hinweisen. A. Gutbier hat schon berichtet, daß er und einige seiner Mitarbeiter gegen diese Verbindung unempfindlich, andere dagegen sehr empfindlich waren. Ich gehörte zu letzteren; der Dampf des Tetroxyds, das sich infolge seiner Flüchtigkeit außerordentlich schnell im Raume verbreitet, griff bei mir die Nasen- und Rachenschleimhäute sowie die Bronchien in heftigster Weise an. Von der Wirkung des Tetroxyds auf meinen Organismus kann man sich am besten einen Begriff machen, wenn ich mitteile, daß ich nach einer Destillation längere Zeit kein Wort sprechen konnte und von heftigsten Hustenreizen gequält wurde. Als ausgezeichnet wirkendes Prophylaktikum gegen die gesundheitsschädlichen Wirkungen des Rutheniumtetroxyds erwies sich bei mir absoluter Alkohol; ich band mir ein mit absolutem Alkohol getränktes Tuch über Mund und Nase und bin von da an von den schädlichen Wirkungen der Verbindung verschont geblieben.

zugrunde. Ob hier die Oxydationsprodukte des Alkohols, die sich bei der Dialyse gegen reines Wasser ziemlich schnell entfernen lassen, als Solbildner eine Rolle spielen oder nicht, habe ich, da eine derartige Prüfung den Zielen meiner Untersuchung viel zu ferne lag, nicht näher verfolgt. Jedenfalls war es nicht uninteressant, eine Beobachtung, die A. Gutbier bei seinen kolloidchemischen Studien, besonders bei den Platinmetallen, schon gemacht hatte, — daß nämlich die ungereinigten Sole relativ beständig sind im Vergleich zu denen, die der Dialyse gegen reines Wasser unterworfen wurden, — hier wieder konstatieren zu können.

Um nun das Reaktionsprodukt in feste Form zu bringen, verdampfte ich die Flüssigkeit in einer zu gleichen Zwecken bei den Erlanger Untersuchungen über Ruthenium immer benützten Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene. Der schwarze Rückstand war, wie ich im Gegensatze zu G. A. Leuchs¹⁾ und H. Wießmann²⁾ betonen muß, nicht hygroskopisch; ich konnte ihn, mit einer Glasplatte bedeckt, an der Luft stehen lassen, ohne daß er Wasser anzog oder gar zerfloß. Einen Grund für dieses verschiedene Verhalten meiner Reaktionsprodukte gegenüber demjenigen der von meinen Vorgängern erhaltenen vermag ich nicht anzugeben. Möglich ist die Erklärung, daß ich mit dem Zusatze von Alkohol etwas vorsichtiger war als Leuchs und Wießmann; ob sie aber das Richtige trifft, vermag ich nicht anzugeben, da ich persönlich nicht Zeuge davon war, wie meine Vorgänger gearbeitet haben. Auf Rat von Herrn Professor Gutbier wurde bei meinen Versuchen allerdings die Menge des Reduktionsmittels auf das Mindestmaß beschränkt.

Die Überführung des Rückstandes in Wasserstoffruthenichlorid ist denkbar einfach. Man verdampft eine beliebige Menge der festen schwarzen Masse auf dem Wasserbade mit reinster Salzsäure mehrmals zur Trockene und nimmt den schließlich verbleibenden Rückstand abermals mit Salzsäure auf. Die Lösung wird durch besonders gereinigte Filter filtriert und in ausgedämpften Richards-Kolben mit eingeriebenen

¹⁾ Dissertation. Erlangen. 1909.

²⁾ Dissertation. Erlangen. 1911.

Glasstöpseln bis zur Verwendung, die, wie ich ausdrücklich betonen möchte, immer sobald als möglich erfolgte, aufbewahrt.

Wahl der zu analysierenden Verbindungen.

Es war mir, nachdem ich die einschlägige Literatur studiert hatte, von vornherein klar, daß als eine der Analysesubstanzen unbedingt das Rutheniumdioxyd benutzt werden mußte. Das Verhältnis von Sauerstoff zu dem betreffenden Element, dessen Atomgewicht ermittelt werden soll, zu bestimmen ist immer eine ganz besonders verlockende Aufgabe. Andererseits konnte ich mich aber auch nicht über die Tatsache hinwegtäuschen, daß das Verhältnis von Ruthenium zum Sauerstoff im Dioxyd relativ ungünstig ist: es ist etwa 3:1.

Diese Tatsache und der Wunsch, wenn möglich auch noch eine andere Verbindung vollständig zu analysieren, veranlaßten mich, Umschau unter den Substanzen zu halten, die für eine exakte Atomgewichtsbestimmung vielleicht noch in Betracht kommen könnten. Allein nach alledem, was ich später noch mitteilen werde, erschien es mir ganz aussichtslos, eine andere Oxydationsstufe des Rutheniums als das Dioxyd für diese Aufgabe zu verwenden. — Nicht viel besser steht es mit den Halogeniden; einige Versuche, die in dieser Hinsicht unternommen wurden, ergaben nur negative Resultate.

Ich hatte gehofft, die oben erwähnte Nitrosoverbindung vielleicht benutzen zu können; ihre Reindarstellung ist aber zu langwierig und das Verhältnis von Ruthenium zu den übrigen Elementen in dieser Verbindung noch ungünstiger.

Eine Reihe prächtig kristallisierender Verbindungen hat A. Gutbier mit H. Zwicker¹⁾ und G. A. Leuchs²⁾ entdeckt, die Halogenorutheneate aliphatischer Ammoniumverbindungen.

Es erschien von vornherein keineswegs aussichtslos, eine oder mehrere dieser Substanzen zur Atomgewichtsbestimmung mit heranzuziehen. Aber bald schon mußte ich bei meinen Versuchen erkennen, daß es absolut unmöglich ist, Kohlenstoff, der in Gegenwart von Ruthenium bei höherer Temperatur abgeschieden wird, auch in Gegenwart von Ruthenium vollständig

¹⁾ Ber. 40 (1907), 690.

²⁾ Ber. 44 (1911), 306.

zu verbrennen. Die sonst üblichen Kunstgriffe zur Entfernung der feinverteilten Kohle versagen selbstverständlich bei einem so leicht durch Sauerstoff veränderlichen Elemente wie dem Ruthenium.

Nach all den Mißerfolgen wandte ich mich schließlich noch dem Studium zweier Alkalipentachlororutheniate, dem des Kalium- und des Ammoniums Salzes, zu. Auch hier waren die Resultate, die ich weiter unten besprechen werde, nicht derartig, daß ich diese Salze zu Bestimmungen selbst mitverwenden konnte.

Soweit meine Kenntniss reicht, ist das Dioxyd die einzige Rutheniumverbindung, die sich zur Atomgewichtsbestimmung eignet.

Reindarstellung der Reagentien.

Sämtliche Gefäße — aus Platin, Porzellan, Glas und auch Quarz —, mit denen ich arbeitete, stehen seit nunmehr sehr langer Zeit — durchschnittlich seit neun Jahren — einzig und allein für Atomgewichtsbestimmungen im Erlanger Laboratorium im Gebrauch. Sie wurden auch von mir nach der Übernahme in bekannter Weise durch Ausdämpfen u. s. w. auf das sorgfältigste gereinigt. Ich kann betr. aller Einzelheiten, die diese peinliche Reinigung betreffen, auf die Dissertationen meiner Vorgänger verweisen und mich gleich der Beschreibung der Methoden zuwenden, die ich zur Reindarstellung der Materialien, wie sie ausschließlich im Verlaufe dieser Arbeit benützt wurden, wählte.

Wasser. Man bewahrte das vom Laboratorium gelieferte destillierte Wasser zunächst in einer geräumigen Flasche über chemisch reinem Kalk etwa 14 Tage lang unter öfterem Umschütteln auf und destillierte es dann fraktioniert aus Richards-Kolben und unter Verwendung eines Quarzkühlers. Der Mittellauf wurde erneut und zwar über alkalischem Permanganat destilliert und dann das hiebei erhaltene Destillat (Mittellauf) nochmals über wenig primärem Kaliumsulfat der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei der letzten Destillation wurde ein zweiter Quarzkühler, der für diese letzte Reinigung reserviert ist, benutzt. Die letzte Fraktionierung wurde erst kurz vor der Verwendung des Wassers selbst ausgeführt. Die

Mittelläufe der Destillation wurden in großen Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenen Glasstöpseln, nach Richards, aufbewahrt.

Das Wasser, das ich erhielt, war außerordentlich rein. Zur Probe diente mir das Verfahren von Stas, nach dem 150 ccm des Wassers in einer Platinschale schnell verdampft wurden. Das Gewicht meiner Schale änderte sich bei dieser Prüfung des Wassers nicht; ebensowenig konnte ich mit Hilfe chemischer Reagentien irgend eine Verunreinigung im Wasser nachweisen.

Salzsäure. Die Reinigung der Salzsäure erfolgte aus einer Retorte aus Jenenser Glas. Ein schon sehr reines, bereits zweimal destilliertes Präparat von Chlorwasserstoffsäure, das mir vom Laboratorium zur Verfügung gestellt wurde, destillierte ich fraktioniert. Die Temperatur wurde mit Absicht so niedrig wie möglich gehalten, damit nicht durch das lästige Stoßen der lebhaft siedenden Säure etwa Verunreinigungen des Destillates eintreten konnten. Der Mittellauf erwies sich schon als genügend rein; er war frei von Eisen und Arsen und hinterließ beim schnellen Abdampfen keinen wäg- oder sichtbaren Rückstand. Vor der Verwendung wurde auch dieses Präparat noch einmal der fraktionierten Destillation unterworfen.

Schwefelsäure. Die destillierte Schwefelsäure wurde aus einer kleinen, nur etwa 200 ccm fassenden gläsernen Retorte, die diesen Zwecken schon lange dient, fraktioniert. Nach zweimaliger Destillation erhielt ich einen Mittellauf, der dank seiner hohen Reinheit für meine Zwecke geeignet war.

Salpetersäure. Die Reinigung dieser Säure war mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da ich trotz vielfacher Bemühungen kein auch nur annähernd reines Präparat im Handel beziehen konnte. Schließlich wurden zwei verschiedene Säuren, die eine von C. A. F. Kahlbaum-Berlin, die andere von E. Merk-Darmstadt, fraktioniert, Präparate, die, wenn auch nicht frei von Eisen, so doch nur geringe Mengen Chlor enthielten.

Als Destillationsgefäß diente eine Platinretorte, als Aufnahmegefäß für den Mittellauf eine Platinschale zu deren Aufbewahrung die üblichen Vorsichtsmaßregeln getroffen waren. Beide waren von mir vorher nochmals abwechselnd mit Salz-

säure, Wasser, Salpetersäure ausgekocht, dann mit Ammoniumchlorid ausgeglüht und schließlich wieder mit Wasser erschöpfend behandelt worden.

Die Säuren wurden nun, jedes Präparat natürlich für sich, in kleinen Portionen, je 30 ccm, so destilliert, daß immer nur ein Mittellauf von 5 bis 6 ccm erhalten wurde; schließlich vereinigte ich die Mittelläufe und fraktionierte sie weiter. Nach mehrmaligen Destillationen erkannte ich, daß das Kahlbaumsche Produkt sich weit leichter reinigen ließ, infolgedessen benutzte ich weiterhin nur dieses. Hand in Hand mit diesen Destillationen gingen Prüfungen des Mittellaufes auf Eisen, Chlor und auf einen etwaigen Rückstand. Diese Prüfungen wurden in der von Stas angegebenen Weise bewerkstelligt. Die schließlich erhaltene Säure erwies sich als hervorragend rein. Sie wurde kurz vor der Verwendung in den geringen, jedesmal benötigten Mengen noch einmal fraktioniert abdestilliert.

Kaliumnitrat. Ein sehr reines Präparat dieses Stoffes lieferte C. A. F. Kahlbaum-Berlin. Das in großen Mengen bezogene Produkt wurde aus schwach mit Salpetersäure angesäuertem Wasser unter Störung der Kristallisation umkristallisiert, bis die jedesmal durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreiten und dann mit Wasser gewaschenen Kristalle in wässriger Lösung nicht mehr die geringste Reaktion auf Chlor gaben. Das reine Nitrat wurde zum Schlusse im Luftbade bei Temperaturen über 150° getrocknet und bis zur Verwendung im Exsikkator aufbewahrt.

Ammoniumchlorid. Dieses Salz wurde nach der bekannten Methode von Stas gereinigt.

Fünf Liter einer kochend gesättigten Lösung vom besten Handelsprodukt — Präparat von C. A. F. Kahlbaum-Berlin — wurden mit 500 ccm der reinsten Salpetersäure (D. 1,4) versetzt und so lange im Sieden erhalten, bis keine Chlorentwicklung mehr erfolgte. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Kristallmasse wurde durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, in reinem Wasser gelöst und nach Zusatz von 50 ccm Salpetersäure wieder bis zur Beendigung der Chlorentwicklung gekocht. Das nun beim Erkalten ausfallende Salz wurde in heißem Wasser gelöst, durch schnelles Abkühlen der Flüssigkeit unter

anhaltendem Umrühren wieder ausgeschieden und die Mutterlauge durch Abschleudern mittels der Zentrifuge entfernt. Dieser Prozeß wurde mehrmals wiederholt. Das getrocknete Salz stellte ein schneeweißes, lockeres Pulver dar, das sich in Wasser vollständig klar löste.

Etwa je 250 g des Materials wurden jetzt in einem großen, ganz aus eisenfreiem Platin bestehenden Apparate der Sublimation unterworfen. Nach Beendigung dieser letztgenannten Operation war keine wahrnehmbare Menge an fixen Bestandteilen zurückgeblieben. Das Ammoniumchlorid verflüchtigte sich beim Erhitzen in einer blank polierten Platinschale, ohne die geringste Bräunung zu zeigen und ohne die Spur eines Rückstandes zu hinterlassen.

Kaliumchlorid. Auch von diesem Salze, das als Handelsprodukt immer Magnesium enthält, habe ich mir ein außerordentlich reines Präparat dargestellt und zwar auf folgendem Wege.

Käufliches Kaliumchlorid wurde fünfmal unter Störung der Kristallisation aus heißem Wasser umkristallisiert; in allen Fällen schlenderte ich die Mutterlauge durch Zentrifugieren ab und wusch die einzelnen Kristallisationen ergiebig nach. Dann bereitete ich von den kleinen Kristallen bei gewöhnlicher Temperatur eine nahezu gesättigte Lösung und fällte aus dieser mit sehr reiner Weinsäure primäres Kaliumtartrat aus. Ich empfehle hiebei das Gemisch sehr stark zu rühren, um die Bildung von recht kleinen Kriställchen, die fast gar keine Mutterlauge einschließen, gleich von vornherein zu erreichen. Das schön weiße Salz wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und zentrifugiert. Durch schnelles, fünf- bis sechsmaliges Umkristallisieren — jedesmal unter Störung der Kristallisation und Reinigung der Abscheidungen in oben beschriebener Weise — wurde ein äußerst reines Präparat erhalten, das nunmehr in Kaliumchlorid zurückverwandelt wurde.

Zu diesem Zwecke wurde der Weinstein in einer geräumigen Platinschale verkohlt und das entstandene Karbonat aus der kohligen Masse mit kaltem Wasser ausgezogen. Obwohl diese Lösung mehrere Male hintereinander und durch gehärtete Filter filtriert wurde, war es nicht möglich, sie so-

gleich bei diesem ersten Prozeß vollständig von dem feinverteilten Kohlenstoff zu befreien, der in kolloider Form mit durchs Filter ging und sich beim Konzentrieren des Filtrats ausschied.

Infolgedessen wurde das zuerst erhaltene Filtrat später sofort mit reiner Salzsäure neutralisiert und in großen Platinschalen eingedampft. Der sich dabei noch ausscheidende Kohlenstoff wurde immer wieder durch Filtration entfernt und das letzte Filtrat schließlich zur Kristallisation eingeengt.

Die gesammelten Abscheidungen wurden nun wieder fünfmal aus heißem Wasser umkristallisiert. Die Präparate waren schneeweiß und lieferten mit Wasser eine absolut klare, farblose Lösung, die neutral reagierte, und in welcher Magnesium nicht mehr nachweisbar war. Mein Zweck war also vollkommen, wenn auch mit großer Mühe und unter enormen Substanzverlusten, erreicht.

Das reine Kaliumchlorid wurde schließlich in einzelnen Portionen in Platingefäßen unter wiederholtem Zerreiben bei hoher Temperatur getrocknet.

Über den Reinheitsgrad des Präparates geben noch folgende Analysen Aufschluß:

1. 0,1403 g Subst.: 19,2 ccm n_{10} -AgNO₃.
 2. 0,1519 g Subst.: 20,4 ccm n_{10} -AgNO₃.
- Ber. Cl: 47,56%. Gef. Cl: 47,64; 47,62%.

Ferrosulfid. Da ich zur Darstellung von reinstem Schwefelwasserstoff auch reinstes Ferrosulfid benötigte, kristallisierte ich Eisenvitriol — Präparat von C. A. F. Kahlbaum — zweimal um und fällte aus seiner Lösung mit selbstbereitetem, als arsenfrei erkanntem Ammoniumsulfid Schwefeleisen aus. Der Niederschlag wurde mit sehr verdünntem Ammoniumsulfid gewaschen und in einem weithalsigen, verschlossenen Kolben bis zur Verwendung aufbewahrt.

Wage und Wägungsmethode.

Zu den Wägungen stand eine ganz neue Wage zur Verfügung, die von Bunge in Hamburg angefertigt und ausschließlich für Atomgewichtsbestimmungen im Erlanger Laboratorium angeschafft worden ist; sie dient also keinen anderen Zwecken.

Das Instrument ist eine kurzarmige Wage, die bei einer Belastung von 40 g noch 0,02 mg sicher anzeigt. Sie hat eine Fernrohrablesung und ist in einem besonderen Raum aufgestellt.

Die Gewichte sind ebenfalls neu angeschafft worden. Sie sind mit Gold plattiert. Sie wurden nach der Methode von Th. W. Richards¹⁾ durch Herrn Dr. D. Hoyer mann²⁾ in Erlangen geeicht und dienen nur für Atomgewichtsbestimmungen.

Alle Wägungen wurden nach der Schwingungsmethode durch Substitution nach dem Verfahren von Th. W. Richards³⁾ ausgeführt. Als Tara dienten leere Gefäße aus gleichem Material von annähernd gleichem Gewichte, die man mit Hilfe von Platinschnitzeln austarierte.

Alle zu wägenden Gegenstände wurden vor der Wägung drei Stunden neben der Wage stehen gelassen, und jede Wägung wurde doppelt ausgeführt.

Vorversuche.

a) Analyse des Ammoniumpentachlororutheniats.

In seiner eingehenden Arbeit über die Pentahalogenorutheniate und Aquopentahalogenorutheneate hat F. Falco⁴⁾ nachgewiesen, daß das Ammoniumpentachlororutheniat nicht, wie Claus⁵⁾ annahm, wasserfrei ist, sondern mit einem Molekül Wasser kristallisiert. Die Zusammensetzung der Verbindung ist also $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sie wurde auch durch die folgenden Versuche bestätigt.

Aus den Angaben von Claus könnte man schließen, daß die Darstellung dieses Produktes sehr einfach sei. Dem ist aber nicht so. Schon Falco hat darauf hingewiesen, daß die Gewinnung des Halogenosalzes mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Versetzt man die salzsaure Lösung des Wasserstoffruthenichlorids mit Ammoniumchloridlösung, so entsteht wohl

¹⁾ Z. physik. Chem. 33 (1900), 605.

²⁾ Dissertation. Erlangen 1911.

³⁾ Vergl. P. Köthner, Chem. Ztg. 1907, 899.

⁴⁾ Dissertation. Erlangen 1909.

⁵⁾ Ann. 59 (1846), 243.

eine Trübung, aber kein kristallinischer Niederschlag. Beim Abfiltrieren der einige Zeit sich selbst überlassenen vermischten Lösungen bleibt eine braune, ungleichförmige Masse zurück, die unter keinen Umständen zur Kristallisation zu bringen ist.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, die nur immer das soeben mitgeteilte Resultat lieferten, verfuhr ich nach dem Vorschlage F. Falcos: Die Lösungen von Wasserstoffruthenichlorid und von Ammoniumchlorid — beide waren analysiert und wurden in den für die Formel berechneten Mengen miteinander vermischt — werden mit Wasser stark verdünnt, dann setzt man reichlich Salzsäure hinzu und dampft nun die Flüssigkeit schnell so weit ab, daß das Produkt sich abscheidet und in dünnen Schichten an die Wandungen der flachen Porzellanschale sich anlegen kann. Man erhält auf diese Weise allerdings keine einheitliche Kristallisation: am Boden der Schale findet sich eine dunkle, ungleichförmige Masse vor, während an die Schalenwandung sich gleichförmige, glänzende Kristallfitterchen angelegt haben.

Diese letzteren stellen das gewünschte Chlorosalz vor. Sie werden höchst vorsichtig mit einem Platinspatel abgelöst und gesammelt.

Die Verbindung erscheint als tiefdunkles Kristallpulver, das sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop als aus regulären Oktaedern bestehend erweist, die das Licht mit dunkelroter Farbe durchscheinen lassen.

Aus der kurzen Beschreibung geht hervor, daß eine Verbindung, die sich nur unter solch ungünstigen Bedingungen bereiten läßt, keinesfalls zu einer Atomgewichtsbestimmung herangezogen werden kann. Infolgedessen habe ich mich, als alle meine Befunde die Angaben Falcos durchaus bestätigten, mit diesem Chlorosalze nicht weiter befaßt, sondern nur noch eine Analyse ausgeführt, durch welche obige Zusammensetzung erneut bewiesen wurde.

Zur Bestimmung wurde die fein zerriebene, lufttrockene Substanz in ein tariertes, ausgeglühtes Porzellanschiffchen eingewogen und in dem später noch zu beschreibenden Apparat durch heißen Wasserstoff zersetzt. Ich glühte schließlich das erhaltene Ruthenium noch im Wasserstoffstrom und ließ es

unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd erkalten. Gewonnen wurde folgendes Resultat:

0,1246 g Subst.: 0,0383 g Ru

$(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ru: 30,53 %. Gef. Ru: 30,73 %.

b) Analyse des Kaliumpentachlororutheniats.

Mit größeren Hoffnungen ging ich daran, das entsprechende Kaliumsalz $\text{K}_2[\text{RuCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu untersuchen. Hatten doch Claus sowohl als auch Jas. Lewis Howe und schließlich Falco übereinstimmend nachgewiesen, daß dieses Chlorosalz sich mit größter Leichtigkeit darstellen läßt.

Aus den berechneten Mengen von Wasserstoffruthenichlorid und Kaliumchlorid entsteht bei geeigneter Konzentration sofort ein kristallinischer Niederschlag von braunroter bis braunvioletter Farbe, der sich aus verdünnter Salzsäure leicht reinigen läßt und die Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{RuCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

Zur Analyse wurde die Verbindung in der beim Ammoniumsalz beschriebenen Weise zersetzt, das Kaliumchlorid aus dem Ruthenium ausgewaschen, das Metall auf einem kleinen Filter gesammelt und getrocknet. Das von Ruthenium nach größter Möglichkeit befreite Filter veraschte ich über dem Schiffchen, was bei einiger Übung, wie schon Falco gezeigt hat, sehr leicht gelingt, fügte das Metall hinzu und erhitze abermals im Wasserstoffstrome, um es dann unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd abkühlen zu lassen.

So erhielt ich folgende Resultate:

0,1020 g Subst.: 0,0279 g Ru

0,1808 g Subst.: 0,0489 g Ru

$\text{K}_2[\text{RuCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ru: 27,10 %. Gef. Ru: 27,35; 27,04 %.

Störend für die Verwendung dieses Salzes zu einer Atomgewichtsbestimmung war sein Gehalt an Kristallwasser. Man weiß durch die klassischen Untersuchungen von Richards, wie sehr unangenehm schon geringe Spuren von mechanisch zurückgehaltenem Wasser wirken; um wieviel mehr muß das der Fall sein, wenn die Analysensubstanz an und für sich schon Wasser in Form von Kristallwasser enthält.

Sehr aussichtsreich erschien es nicht, das Salz durch Erwärmen im Luftbade von seinem Kristallwasser zu befreien, hatte doch A. Gutbier schon des öfteren darauf hingewiesen,

daß bei derartigen Halogenosalzen das Wasser nur unter gleichzeitiger Zersetzung der Halogenoverbindung entfernt werden könnte.

Ich versuchte es aber doch und kam zu demselben Resultat wie A. Gutbier. Ich fand, daß die Substanz beim Erwärmen im Trockenschranke nur sehr langsam Wasser abgibt, bis sie bei 120° ungefähr 3,1 bis 3,3% an Gewicht verloren hat. Dann verliert sie bei 125° schneller Wasser, gleichzeitig aber auch schon Chlorwasserstoff: ein über der Substanz angebrachter Streifen von feuchtem Lakmuspapier wird nämlich bei dieser Temperatur schon lebhaft gerötet.

Claus, der den Wassergehalt dieses Chlorosalzes übersehen hatte, — er hatte nämlich das Kristallwasser seiner Menge nach nicht bestimmt, sondern es nur für mechanisch festgehalten erklärt, — hatte seine Analysensubstanz bei 200° im Chlorstrome getrocknet und dann Resultate erhalten, die auf die Formel $K_2[RuCl_5]$ stimmten.

Ich beschloß diese Versuche zu wiederholen, machte aber schon bei den ersten Experimenten und vollständigen Analysen eine Beobachtung, welche die sofortige Einstellung der Untersuchungen nach sich zog.

Schon Falco hat darauf hingewiesen, wie ungemein schwierig es ist, das Alkali in den Halogenosalzen des Rutheniums zu bestimmen, da das Metall nach der Reduktion die höchst unangenehme Eigenschaft hat, als Kolloid mit in Lösung zu gehen, wenn es nicht vorher hoch im Wasserstoffstrom erhitzt worden ist. Nun schadet natürlich ein sehr hohes Erhitzen der Analysensubstanz bei gewöhnlichen Bestimmungen nicht viel, bei Atomgewichtsbestimmungen mußte es aber unbedingt vermieden werden, damit nicht etwa, was wohl denkbar wäre, Spuren des Alkalichlorides zum Schmelzen kämen und dann durch Einwirkung auf das Porzellan der Schiffchen oder durch sonstige etwa eintretende Umsetzungen sich der Ermittlung entzögen. Andererseits ist zu bedenken, daß die Mengen der angewandten Substanz bei Atomgewichtsbestimmungen viel größer sind als bei den gewöhnlichen Analysen.

Diese Überlegungen veranlaßten mich, größere Substanzmengen anzuwenden und das Kaliumsalz so zu analysieren, wie ich es später bei Atomgewichtsbestimmungen zu tun hatte.

Das Ergebnis dieser Studien war für mich wenig erfreulich: ich mußte erkennen, daß die Schwierigkeit, eine vollständige Analyse des Chlorosalzes auszuführen, unglaublich viel größer ist als die, das Salz wasserfrei zu erhalten.

Wird die Verbindung durch heißen Wasserstoff zersetzt und das Gemenge von Ruthenium und Kaliumchlorid dann unter diesem Gase nochmals so weit erhitzt, daß dem feinverteilten Metalle seine pyrophorischen Eigenschaften genommen werden, so findet man nach der Abkühlung neben dem Ruthenium und in die porös erscheinenden Metallteilchen eingebettet die kleinen Kristalle von Kaliumchlorid vor. Übergießt man nun das Ganze mit lauwarmem Wasser, so lösen sich die Kaliumchloridkriställchen leicht auf; zu ihrer quantitativen Entfernung ist aber, da, wie eben erwähnt, das Chlorid von dem Metalle eingehüllt ist, längeres Waschen erforderlich. Diese längere Berührung des feinverteilten Metalles mit reinem Wasser bewirkt aber andererseits, daß das Metall selbst nach und nach in kolloider Form mit durchs Filter geht.

Nun ist es eine allgemein bekannte Tatsache, daß Kolloide unter Einwirkung von Elektrolyten koagulieren. Ich versetzte daher das Wasser, das mir zum Herauslösen des Chlorkaliums dienen sollte, mit 10 ccm reinster Schwefelsäure. Mit dieser stark verdünnten lauwarmen Schwefelsäure wusch ich anscheinend mit Erfolg aus, denn das Filtrat war nicht mehr gefärbt. Schon beim Einengen der filtrierte Flüssigkeit auf dem Wasserbade aber nahm die Lösung eine schwache Färbung an, und der Rückstand schließlich war reichlich grau. Es hatte also unter der länger dauernden Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure gleichfalls Kolloidbildung stattgefunden.

Wenn nun auch wohl ein Weg sich hätte finden lassen — übrigens hat schon Falco einen vorgezeichnet —, auf dem ich das Ruthenium hätte bestimmen können: mir widerstrebt eine solche Analysenmethode durchaus. Garantie für absolut sicheres Arbeiten konnte sie mir niemals bieten, und so habe ich denn auch diese Versuche, an die ich voll großer Hoffnungen herangegangen bin, als aussichtslos abbrechen und aufgeben müssen.

Atomgewichtsbestimmungen.

a) Allgemeines über die Sauerstoffverbindungen des Rutheniums.

Ich habe bereits erwähnt, daß auf Grund der Arbeiten von Joly und nach den Erfahrungen, die man bei den Untersuchungen über die Sauerstoffverbindungen des Rutheniums im Erlanger Laboratorium schon gesammelt hatte, sichere Aussicht vorhanden war, das Rutheniumdioxyd, RuO_2 , als Analysenmaterial für die Atomgewichtsbestimmung verwenden zu können.

Es könnte aber doch von fernerstehender Seite die Frage aufgeworfen werden, ob nicht noch eine andere Sauerstoffverbindung des Rutheniums hätte analysiert werden können. Deshalb will ich einen kurzen Überblick über diese Oxyde geben; aus ihm wird hervorgehen, daß eine andere Verbindung unmöglich verwendet werden konnte.

Claus¹⁾, der Entdecker des Rutheniums, war auch der erste, der die Oxyde dieses Metalls wie überhaupt seine wichtigsten Verbindungen untersucht und geordnet hat. Das von ihm aufgestellte Gebäude, wenn ich mich so ausdrücken darf, ist von anderen Forschern teils vervollständigt worden, teils sind auch, um beim Vergleich zu bleiben, ganze Seitenflügel niedergerissen oder doch so umgewandelt worden, daß sich das ursprüngliche Bild vollständig verändert hat.

Claus glühte eine innige Mischung von einem Molekül Ruthenichlorid mit etwas mehr als einem Molekül Natriumkarbonat stark im Kohlendioxydstrome und zog das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Das Alkali löste eine geringe Menge des Oxyds mit blaugrüner Farbe, während wasser- und alkali-freies, in Säuren unlösliches Ruthenooxyd, RuO , zurückblieb.

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray²⁾ geben an, das gleiche Oxyd erhalten zu haben, dadurch, daß sie das Metall unvollständig an der Luft rösteten. Doch stimmen die Analysenresultate von Claus besser als die der französischen Forscher.

¹⁾ Ann. 59 (1846), 236.

²⁾ Ann. Chem. Phys. [3] 56 (1859), 411.

	% berechnet	% gefunden	
		Claus	Deville u. Debray
Ru	86,67	86,6	85,9
O	13,33	13,4	14,1
	100,00	100,0	100,0

Eine solche Darstellung eines Oxydes wäre verlockend einfach gewesen; aber trotz aller Bemühungen gelang es Gutbier im Vereine mit Trenkner und später mit Ransohoff nicht, dieses Oxyd zu gewinnen. Er kam daher zu der Überzeugung, daß das Oxyd RuO , wenn es wirklich existierte, sehr unbeständig sein müsse.

Als Claus¹⁾ das gepulverte Metall auf starke Rotglut erhitzte, wurden sofort 18% Sauerstoff aufgenommen, dann schritt die Oxydation langsam bis 23%, um hier still zu stehen. Dieser Sauerstoffgehalt entspricht dem Ruthenioxvd, Ru_2O_3 .

Joly und Debray²⁾ stellten die Existenz eines Sesquioxides in Abrede; ihr Urteil ist in diesem Falle aber nichtig, da sie bei Wiederholung des Clausschen Versuches dessen Versuchsanordnung vollständig ignorierten.

Im Erlanger Laboratorium gelangten Ransohoff, Leuchs und Wießmann zu einer Sauerstoffaufnahme bis 27% und vertraten die Ansicht, daß das von Claus erhaltene Ruthenioxvd nur ein Zwischenprodukt sein könne. Wießmann erhielt allerdings beim Glühen von Ruthenium im doppelten Porzellantiegel an der Luft und im Sauerstoffstrome vor dem Gebläse Ruthenioxvd. Es ist somit als erwiesen zu betrachten, daß man nicht kurzweg Ru_2O_3 erhält, sondern daß die Sauerstoffaufnahme eine Funktion der Temperatur ist.

Wie schon erwähnt, verneinten Joly und Debray die Existenz des Ruthenioxides, stellten aber dafür zwei neue Oxyde, nämlich Ru_2O_5 , $2\text{H}_2\text{O}$ und Ru_4O_9 , $2\text{H}_2\text{O}$ auf.

Ru_2O_5 , $2\text{H}_2\text{O}$ soll entstehen, wenn man Kaliumruthenat, K_2RuO_4 , mit Salpetersäure oder Alkohol behandelt. Analytische Belege für diese Behauptung blieben die genannten Forscher schuldig. Erhitzten sie dieses Oxydhydrat im Vakuum auf 360° , so ging es in Ru_4O_9 , $2\text{H}_2\text{O}$ über. Auch erhielten Joly und Debray dieses Oxyd, als sie Rutheniumtetroxydlösung in einem

¹⁾ l. c.

²⁾ Compt. rend. 107 (1888), 339.

langhalsigen Kolben mit Rückflußkühler erhitzen. Bei 100° sollen schwarze glänzende Schuppen von der Zusammensetzung Ru_4O_9 , $2\text{H}_2\text{O}$ entstehen, die beim Erhitzen wieder in Ru_2O_5 , $2\text{H}_2\text{O}$ übergehen. Erhitzt man Ru_2O_5 , $2\text{H}_2\text{O}$ auf 360° und Ru_4O_9 , $2\text{H}_2\text{O}$ auf 440°, so gehen sie in Rutheniumdioxyd über.

Als Ransohoff eine Lösung von Rutheniumtetroxyd in einem Kolben mit Rückflußkühler erhitze, verflüchtigte sich das Tetroxyd quantitativ, und es blieb eine klare Flüssigkeit zurück. A. Gutbier fand weiter, daß diese Oxyde überhaupt nicht analysenrein darzustellen oder doch so labil sind, daß sie bei der geringsten Erwärmung schon zerfallen. Dioxyd, das die französischen Forscher aus den Oxydhydraten erhalten hatten, konnten Gutbiers Mitarbeiter auf diese Weise selbstverständlich auch nicht darstellen. Nur Wießmann erhielt ein dem Rutheneoxyd nahestehendes Produkt, als er die mit Alkohol reduzierte Masse von Tetroxyd an der Luft oder noch besser im Sauerstoffstrome glühte.

Um die Zusammenstellung der Oxyde zu vervollständigen, muß ich noch einer Gruppe von Verbindungen Erwähnung tun, die man aus dem Kaliumruthenat, K_2RuO_4 , erhält, die aber zum Teil noch nicht isoliert worden sind.

Claus¹⁾ schmolz metallisches Ruthenium mit Natriumhydroxyd und Kaliumnitrat in einem hessischen Tiegel bei Weißglühhitze zwei Stunden lang, bis die Masse nicht mehr aufschäumte. Das breiartige Produkt wurde noch heiß mit einem eisernen Spatel herausgenommen. Nach dem Erkalten übergießt er es mit destilliertem Wasser und erhielt das Kaliumsalz der hypothetischen Säure H_2RuO_4 , deren Anhydrid, RuO_3 , bis jetzt noch von keinem Forscher isoliert werden konnte.

Beim Zusatz von Salpetersäure und Alkohol zu der Kaliumruthenatlösung erhielt Claus ein schwarzbraunes Pulver, in dem er das Ruthenihydroxyd, $\text{Ru}(\text{OH})_3$, vermutete.

Carey Lea²⁾ glaubte dieses Hydroxyd gleichfalls, wenn auch auf etwas anderem Wege wie Claus, erhalten haben. Er versetzte Ruthenichlorid, RuCl_3 , mit Alkalihydroxyd oder -karbonat, weiter mit Natriumphosphat oder Barytwasser. Dabei bildete

¹⁾ Ann. 59 (1846), 138; 65 (1848), 219.

²⁾ Am. J. sci. (Sill.) [2] 38 (1864), 88.

sich der charakteristische schwarzbraune Niederschlag, der sich in Säuren mit orangegelber Farbe löste.

Ransohoff¹⁾ fand die Angaben von Claus bestätigt, während Leuchs²⁾ ganz bestimmt behauptet, von einer ausschließlichen Bildung von $\text{Ru}(\text{OH})_3$ könne keine Rede sein, sondern dieser Niederschlag stelle ein Gemisch von niederen Oxyden dar. Doch gibt Leuchs zu, daß Kaliumruthenat die Neigung besitze, bei der Reduktion in $\text{Ru}(\text{OH})_3$ überzugehen, wie man unter Umständen ja wohl auch zu Ru_2O_5 , $2\text{H}_2\text{O}$ gelangen könne.

N. A. Orlov³⁾ will bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumruthenat sogar $\text{Ru}(\text{OH})_4$ erhalten haben, wobei nebenher sich Tetroxyd entwickelt haben soll. A. Gutbier und sein Mitarbeiter Leuchs traten aber ganz entschieden dieser Annahme entgegen, da ihre Analysenresultate mit dem auf $\text{Ru}(\text{OH})_4$ treffenden Rutheniumgehalt (59,92%) absolut nicht in Einklang zu bringen sind.

Leitet man in eine Lösung von Kaliumruthenat Chlor in langsamem Strome ein, so färbt sich die Lösung nach und nach grün: aus dem Ruthenat ist das Perruthenat, KRuO_4 , das Salz der hypothetischen Säure HRuO_4 , gebildet worden, deren Anhydrid, Ru_2O_7 , bis jetzt nicht isoliert werden konnte.

Bei schneller Einwirkung entsteht das Tetroxyd. Auf dieses und seine Herstellungsmethoden brauche ich nicht näher einzugehen, da ich sie oben schon besprochen habe.

Vom Tetroxyd gelangte Claus⁴⁾ auf Umwegen zum Rutheniumdioxyd, indem er ersteres mit Alkohol reduzierte, das Reduktionsprodukt in Salzsäure löste und in die rote Ruthenichloridlösung Schwefelwasserstoff einleitete. Die rote Lösung wurde nach und nach kornblumenblau; der Schwefelwasserstoff hatte das Ruthenichlorid reduziert. Als Claus dieses mit Alkalihydroxyd versetzte, fiel ein Niederschlag aus, den er als $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ansprach. Bei stärkerem Einleiten von Schwefelwasserstoff und mäßigem Erhitzen fällt schwarzes Schwefelruthen-

¹⁾ Chem. Ztg. 32 (1908), 77.

²⁾ Dissertation. Erlangen 1907.

³⁾ Dissertation. Erlangen 1909.

⁴⁾ Ann. 59 (1846), 237. Bull. Acad. Pétersb. 4 (1861), 460.

nium quantitativ aus, das Claus durch Glühen in das Dioxyd überführte. Später oxydierte er das Sulfid zu Sulfat und gewann durch Glühen dieser Verbindung Dioxyd.

Diese Methode ist des öfteren im Erlanger Laboratorium ausgeführt worden und hat immer sehr gute Resultate geliefert. Deshalb wurde sie auch von mir zur Herstellung meiner Analysensubstanz gewählt.

Eine andere Methode schlugen H. Sainte-Claire Deville und Debray¹⁾ einerseits und Fremy²⁾ andererseits vor. Sie erhitzten bei Kupferschmelzhitze in einem Porzellanrohre das in kleinen Blättchen auftretende Osmiridium oder Rückstände, welche diese Blättchen enthalten, in einem Luft- oder Sauerstoffstrom, der durch Schwefelsäure und Kalibimsstein von organischen Substanzen befreit wurde. Das von der Überosmiumsäure mitgerissene Rutheniumdioxyd setzt sich auf vorgelegte Porzellanscherben ab.

Fremy erhielt bei der Analyse:

Oxyde de ruthénium	0,679
Oxygène	0,152
Ruthénium	0,527
Composition en centièmes	
Oxygène	22,4
Ruthénium	77,6
	100,0

En représentant cet oxyde par la formule RuO_2 , la théorie donne les nombres suivants:

Oxygène	23,6
Ruthénium	74,4
	100,0

Deville und Debrays Analysenresultate sind folgende:

	Observé		Calculé
Oxygène	22,3	O_2	23,3
Ruthénium	77,7	Ru	76,7
	100,0		100,0

Aus vorstehenden Resultaten ersieht man deutlich, daß die Claussche Methode die praktischere ist. Übrigens haben A. Gutbiers Mitarbeiter niemals nach dem Verfahren der französischen Forscher Dioxyd erhalten.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 44 (1855), 393.

³⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 56 (1879), 409.

b) **Bereitung der Analysensubstanz.**

Ich habe soeben erwähnt, daß es vorteilhaft erschien, das Dioxyd aus dem Tetroxyd über das Ruthenichlorid, -sulfid, -sulfat darzustellen. Da ich die Überführung des Rutheniums in lösliche Form bereits ausführlich beschrieben habe, brauche ich nur noch anzugeben, in welcher Weise ich aus dem bei der Reduktion des Tetroxyds entstehenden Oxydgemische zum Dioxyd, meiner Analysensubstanz, gelangt bin.

Das Oxydgemisch wurde unter schwachem Erwärmen in reinsten Salzsäure gelöst und die Lösung durch gewaschene Filter in Erlenmeyer-Kolben nach Richards infiltriert. Es galt nun aus dieser Ruthenichloridlösung das Sulfat auszufällen.

In einen, mit eingeschliffenem Tropftrichter versehenen Erlenmeyer-Kolben brachte ich mein reines Ferrosulfid, das von dem Ammoniumsulfid, unter dem es aufbewahrt worden war, durch schnelles Dekantieren mit Wasser befreit und in den Kolben übergespült wurde. In dem Tropftrichter befand sich stark verdünnte reinste Schwefelsäure. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wurde in einer vorgeschalteten Waschflasche mit reinstem Wasser gewaschen und durch ein Einleitungsrohr in die Ruthenichloridlösung geführt. Der Zufluß der Schwefelsäure wurde so reguliert, daß in der Sekunde nicht mehr als eine Blase Schwefelwasserstoff in die Ruthenichloridlösung eintrat. Sämtliche Verbindungsstücke waren bei dem eben beschriebenen Apparat durch Schiffe ersetzt.

Nach einiger Zeit, — ich arbeitete zunächst bei gewöhnlicher Temperatur — verschwand die rote Farbe des Wasserstoffruthenichlorids, und an ihrer Stelle trat das prachtvolle Kornblumenblau der Reaktionsstufe auf, die man allgemein mit Claus für Ruthenochlorid hält. Allmählich schied sich dann auch ein schwarzer Niederschlag von Schwefelruthenium aus, der sich nur langsam vermehrte. Als nach 12-stündigem Einleiten noch immer nicht vollständige Fällung eingetreten war, wurde die Lösung unter gleichzeitiger Verstärkung des Schwefelwasserstoffstromes erwärmt. Unter diesen Bedingungen ging die Zersetzung erheblich schneller vor sich, und nach wenigen Stunden war die Gesamtmenge meiner Lösung unter vollständiger Abscheidung des Schwefelrutheniums zersetzt.

Der Niederschlag wurde zunächst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser dekantiert und dann auf sorgfältig präparierten Filtern mit dem gleichen Mittel erschöpfend ausgewaschen. Nachdem die anhängende Flüssigkeit durch Zentrifugieren entfernt worden war, wurden die Filter vorsichtig aufgerollt, auf eine mehrfache, öfters gewechselte Unterlage von Filtrierpapier gebracht und, mit großen Trichtern bedeckt, zunächst an der Luft getrocknet. Dann wurden die Niederschläge mit größter Sorgfalt vom Filter geklopft und in einer Platinschale im Porzellantrockenschranke bei gelinder Temperaturerhöhung getrocknet.

Das trockene Material wurde äußerst fein in einer Achatschale zerrieben und nun durch Salpetersäure (D. 1,2) zum Sulfat oxydiert.

Da schon einige meiner Vorgänger beobachtet hatten, daß die Oxydation des Schwefelrutheniums, sobald man mit größeren Mengen arbeitet und zu diesen Salpetersäure vorsichtig hinzutropft, leicht so stürmisch verläuft, daß einzelne Teilchen umhergeschleudert werden, so verfuhr ich, um Verluste an kostbarer Substanz zu vermeiden, umgekehrt.

Ich brachte in eine Platinschale mit hohem Rande 30 ccm Salpetersäure (D. 1,2) und gab nun mit Hilfe eines langen Platinspatels vorsichtig und in sehr geringen Mengen das fein zerriebene Schwefelruthenium derart hinzu, daß ich es auf die Säure streute. Durch diesen einfachen Kunstgriff bewirkte ich, daß die Oxydation sich in mäßiger Weise vollziehen konnte; wurde sie dennoch manchmal ein wenig zu heftig, so genügten einige Tropfen Wasser, um die Reaktionsgeschwindigkeit auf das normale Maß zurückzuführen.

Nachdem so das ganze Material verarbeitet worden war, stellte ich die Schale auf ein Wasserbad, das mit einem Viktor Meyerschen Schutztrichter und dann noch mit einem Glasdache vor Staub geschützt wurde, und dampfte den Schaleninhalt ein; das Wasser des Bades kam hierbei nicht zum Sieden. Als der Rückstand trocken war, gab ich nochmals 30 ccm Salpetersäure hinzu und dampfte sie in gleicher Weise, wie soeben geschildert, ab.

So wurde die vollständige Überführung des Sulfides in das Sulfat erreicht. Das Sulfat mußte nunmehr in das Dioxyd ver-

wandelt werden. Claus erreichte dies durch einfaches Glühen; ich aber ging etwas vorsichtiger zu Werke.

Ich brachte die Schale zunächst in einen Porzellantrockenschrank und trocknete bei einer konstant erhaltenen Temperatur von 120° . Nach zweitägigem Erhitzen hatte sich die Substanz nur wenig und zwar unter Aufblähen zersetzt; ich erhöhte die Temperatur in größeren Interwallen bis 160° . Nach sechstägigem Erhitzen bei konstant 160° hatte sich die Masse sehr stark aufgebläht; ihr Volumen hatte sich etwa verfünffacht, doch lag reines Rutheniumdioxyd noch nicht vor.

Jetzt wurde die Temperatur weiter erhöht. Ich zerrieb die Masse, die sehr spröde war, im Achatmörser zu einem feinen Pulver, brachte dieses in eine flache Platinschale, die, um die reduzierenden Flammengase abzuhalten, ihrerseits in eine dünne Porzellanschale gestellt wurde, und setzte das Ganze der Hitze zunächst eines Mikrobrenners, dann eines Bunsenbrenners aus. Auch hier ging die Umwandlung in Dioxyd sehr langsam vor sich, weshalb ich, um sie zu beschleunigen, nach mehrtägigem Erhitzen den Bunsenbrenner durch einen Teclubrenner ersetzte. Unter der Hitze des letzteren färbte sich die Masse allmählich blauschwarz.

Obwohl das Produkt nicht die von meinem Vorgänger Wießmann als charakteristisch beschriebene stahlblaue Farbe besaß, nahm ich eine Probe heraus, brachte sie zur Gewichtskonstanz und führte, um mich gleichzeitig mit der Methode vertraut zu machen, eine exakte Bestimmung in ganz genau derselben Weise, wie ich sie im nächsten Abschnitt noch ausführlich beschreiben werde, aus.

Bei dieser Analyse fiel sofort auf, daß außer Wasserdampf noch ein anderes Gas entwich, das sich beim Erhitzen unter Abscheidung eines weißen Ringes zersetzte. Es konnte kaum ein Zweifel bestehen, daß die Substanz noch Schwefel enthielt, der infolge der hervorragenden katalytischen Eigenschaften des feinverteilten Rutheniums bei Gegenwart von Wasserstoff in Schwefelwasserstoff verwandelt wurde. Noch war das experimentum crucis zu erbringen. Ich schaltete an das Reduktionsrohr eine alkalische Nitroprussidnatriumlösung in einer Absorptionsflasche an, und tatsächlich konnte ich auf diese Weise die Gegenwart von Schwefelwasserstoff in den Reduktionsprodukten demonstrieren.

Trotz alledem führte ich, um mich, wie schon hervorgehoben, mit allen Erscheinungen für meine späteren Bestimmungen vertraut zu machen, diese Analyse, zu der ich leider viel meines kostbaren Materials benutzt hatte, bis zum Ende durch. Dabei erhielt ich folgendes Resultat:

1,20787 g Sbst.: 0,83801 g Ru
RuO₂. Ber. Ru: 76,06%. Gef. Ru: 69,22%.

Daß meine Substanz, die so lange so hohen Temperaturen ausgesetzt gewesen war, noch fast 7% an Verunreinigungen enthielt, hätte ich nie für möglich gehalten.

Nach diesen Befunden war keine andere Möglichkeit vorhanden, die letzten Reste des so überaus hartnäckig zurückgehaltenen Schwefels zu entfernen, als durch abermalige Erhöhung der Temperatur.

Ich ersetzte daher die dünne Porzellanschale, die als Schutz gegen die reduzierenden Flammengase diente, durch eine Platinschale und den Teclubrenner durch das Wasserstrahlgebläse. Nach und nach nahm nun endlich die Substanz die gewünschte prachtvoll stahlblaue Farbe an. Durch Gewichtskontrolle konnte ich gleichzeitig konstatieren, daß ich eine reine Substanz vor mir hatte. Das Präparat änderte, wie die später mitgeteilten Analysen beweisen, seine Zusammensetzung auch bei weiterem Glühen nicht mehr. Ich bewahrte sie bis zur Verwendung im Exsikkator über Phosphorpentoxyd auf.

Das Rutheniumdioxyd, das ich auf diese mühevollen Weise erhielt, ist, wie gesagt, durch prachtvolle Farbe ausgezeichnet. Es ist kristallinisch und bereits von Sénarmont¹⁾ einmal gemessen worden.

Die Ausbeuten an reinem Material waren naturgemäß sehr gering, aber daran durfte ich nicht weiter Anstoß nehmen. Es ist die schlechte Ausbeute an Analysensubstanz bei Atomgewichtsbestimmungen immerhin ein Beweis dafür, daß der Arbeitende bestrebt war, ein möglichst reines Produkt zu erhalten. Ich erwähne, daß ich aus 60 g Ruthenium, das ich verarbeitete, im ganzen 8,5 g Rutheniumdioxyd gewonnen habe.

¹⁾ J. B. 1857, 265.

c) Analysengang.

Die Analyse des Oxydes eines edlen Metalles erscheint auf den ersten Blick sehr einfach. Sie kann naturgemäß nur darauf beruhen, daß die Substanz durch Wasserstoff reduziert und das auf diese Weise gewonnene Metall zurückgewogen wird. A. Gutbier, dem auf dem Gebiete der Atomgewichtsbestimmungen nach der Reduktionsmethode so viele Erfahrungen zu Gebote stehen, hat aber schon des öfteren darauf hingewiesen, daß es, speziell bei den Platinmetallen, immerhin allergrößter Sorgfalt bedarf, um bei einer scheinbar so leicht ausführbaren Methode zu genauen und befriedigenden Ergebnissen zu gelangen.

Das kann ich denn auch im vollen Umfang bestätigen. Abgesehen davon, daß das Rutheniumdioxyd durch Wasserstoff schon bei sehr wenig erhöhter Temperatur reduziert wird, und daß diese Reduktion, wenn man nicht sehr vorsichtig ist, einmal eingeleitet, sich unter Feuererscheinung durch die ganze Masse mit größter Geschwindigkeit fortsetzt, besitzt, worauf bisher in der Literatur noch nicht genügend hingewiesen worden ist, das reduzierte Metall infolge seiner feinen Verteilung starke katalytische Eigenschaften. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man in Wasserstoff bei niedriger Temperatur reduziertes und somit mit diesem Gase beladenes Ruthenium in einem Porzellanschiffchen in eine mit Luft gefüllte Glasröhre bringt: unter lebhafter Erwärmung der Masse beschlägt sich die Röhre innen mit zahlreichen Wassertröpfchen.

Die Betätigung der katalytischen Eigenschaften der Platinmetalle ist nach den Versuchen von A. Gutbier und seinen Mitarbeitern relativ leicht zu beheben dadurch, daß man das durch Wasserstoff reduzierte Metall nach vollendeter Reduktion unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd abkühlt. Das letztgenannte indifferente Gas wirkt weder auf feinverteilte Metalle, noch treten andere Komplikationen ein. Der okkludierte Wasserstoff aber wird aus dem Metalle quantitativ entfernt.

Eine andere wichtige Frage ist ebenfalls durch A. Gutbiers Versuche erledigt worden, nämlich die, ob die durch Wasserstoff reduzierten und dann von diesem Gase durch Kohlendioxyd befreiten Metalle nicht etwa noch wägbare Mengen von Kohlendioxyd okkludieren, adsorbieren oder auf ihrer Oberfläche kondensieren. Durch Erhitzen der in oben beschriebener

Weise behandelten Metalle im allerbesten erreichbaren Vakuum haben A. Gutbier und A. Krell nachgewiesen, daß keines der Platinmetalle an Gewicht verliert. Dieser Befund ist von den verschiedensten Seiten bestätigt worden, und somit ist diese Fehlerquelle nicht mehr zu befürchten.

Für jede neue Atomgewichtsbestimmung ist aber die Art und Weise des Reduktionsvorganges immer wieder ein neues Problem, dessen Lösung abhängig ist von der Eigenart der Analysensubstanz. Wie es mir gelungen ist, zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, will ich im folgenden kurz beschreiben.

Ich verwendete zu den Bestimmungen den auf der beigegebenen Tafel abgebildeten Apparat.

In dem Kippschen Apparat A wurde Wasserstoff, in dem Apparat B Kohlendioxyd entwickelt. Beide Gase hatten je ein System von drei Waschflaschen a, b, c und d, e, f zu passieren. Die Waschflaschen c und f schlossen an die beiden Schenkel eines U-Rohres an, die mit den Glashähnen H_1 und H_2 versehen waren. Je nachdem H_1 oder H_2 geöffnet wurde, konnte der Experimentator Wasserstoff oder Kohlendioxyd durch das System leiten.

Das Gas hatte nun weitere Reinigungsapparate zu durchströmen. Zunächst trat es in eine Verbrennungsröhre ein, die mit schon vorher ausgeglühten und im Wasserstoffstrome reduzierten Kupferspiralen gefüllt war und sich in einem kleinen Verbrennungsofen g befand. i und k stellen mit Palladiumasbest gefüllte Kugelhöhen dar, in die einige Körnchen von Chlorkalium hineingegeben wurden. An k schloß sich ein mit Glashahn versehenes Chlorkaliumrohr l an und weiter ein mit mehrfach umsublimiertem Phosphorperoxyd gefüllte lange Röhre m, die durch einen Glasschliff mit dem eigentlichen Reduktionsrohr C verbunden war. Ein mit zwei Glashähnen versehenes Chlorkaliumrohr n und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche, an die noch ein langes Ableitungsrohr angesetzt war, das den Gasstrom in den Abzug bzw. ins Freie führte, schlossen dem Apparat nach hinten ab. Daß das ganze System ausschließlich durch Glasschliffe zusammengehalten wurde, braucht kaum noch besonders hervorgehoben zu werden.

Wasserstoff wurde bereitet aus chemisch reinem Zink und mehrfach destillierter und dann mit reinstem Wasser verdünnter Schwefelsäure. Das Zink war vorher platinirt worden. Das Gas passierte Permanganat-, dann Silbernitratlösung und schließlich konzentrierte Schwefelsäure, ehe es mit den glühenden Kupferspiralen in Berührung kam.

Kohlendioxyd wurde entwickelt aus sorgfältig ausgekochtem Marmor und meiner reinsten Salzsäure. Es wurde durch eine Lösung von Natriumbikarbonat, dann von Kaliumpermanganat und endlich durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, ehe es in das zum Trocknen der Gase dienende System der Apparatur eintrat. Das ist, mit wenigen Worten geschildert, der Apparat, in dem ich die Bestimmungen vornahm. Die beigefügte Tafel wird alles Nähere erklären.

Zur Aufnahme der Analysensubstanz dienten große und breite Schiffchen aus Meißener Porzellan, wie sie eigens für Herrn Professor Gutbier angefertigt worden sind. Ich hätte es gern gesehen, wenn die Schiffchen für meine Bestimmungen einen noch etwas höheren Rand gehabt hätten, es war dies aber leider nicht zu ermöglichen.

Die Schiffchen wurden nacheinander mit Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser, Wasser ausgekocht, dann mit größter Sorgfalt getrocknet und bei hoher Temperatur zum konstanten Gewicht gebracht. Es ist kaum zu beschreiben, wieviel Geduld dazu gehört, bis Gewichtskonstanz eines solchen Schiffchens erreicht wird. Ehe nicht drei aufeinander folgende Wägungen nach dazwischen wiederholtem Erhitzen Gewichtskonstanz anzeigten, wurde kein Schiffchen zur Verwendung herangezogen. Zum Aufbewahren der Porzellanschiffchen dienten die bekannten, zu diesem Zwecke konstruirten Wägeröhrchen, die mit zwei eingeschliffenen und absolut luftdicht schließenden Glasstopfen versehen waren. Sie ruhten beweglich auf einer aus Glasstäben zusammengesetzten Bahre und haben sich auch im Verlaufe dieser Untersuchung wieder vortrefflich bewährt.

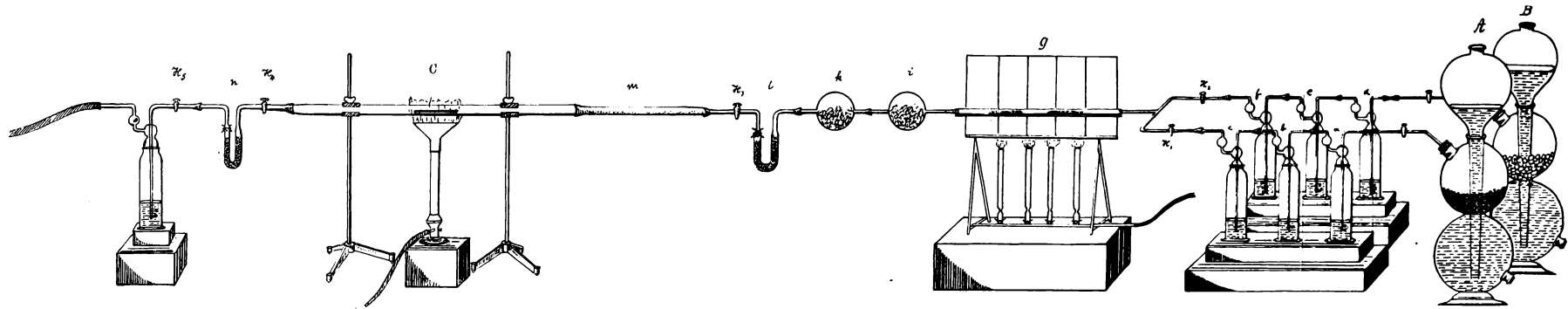
Ich zerrieb eine mir angemessen erscheinende Menge der Analysensubstanz in einem Achatmörser aufs innigste und füllte sie so in das Porzellanschiffchen ein, daß das erste Fünftel und das letzte Drittel des Schiffchens frei von Substanz blieben. Diese Vorsichtsmaßregel darf nach meinen Erfahrungen niemals außer

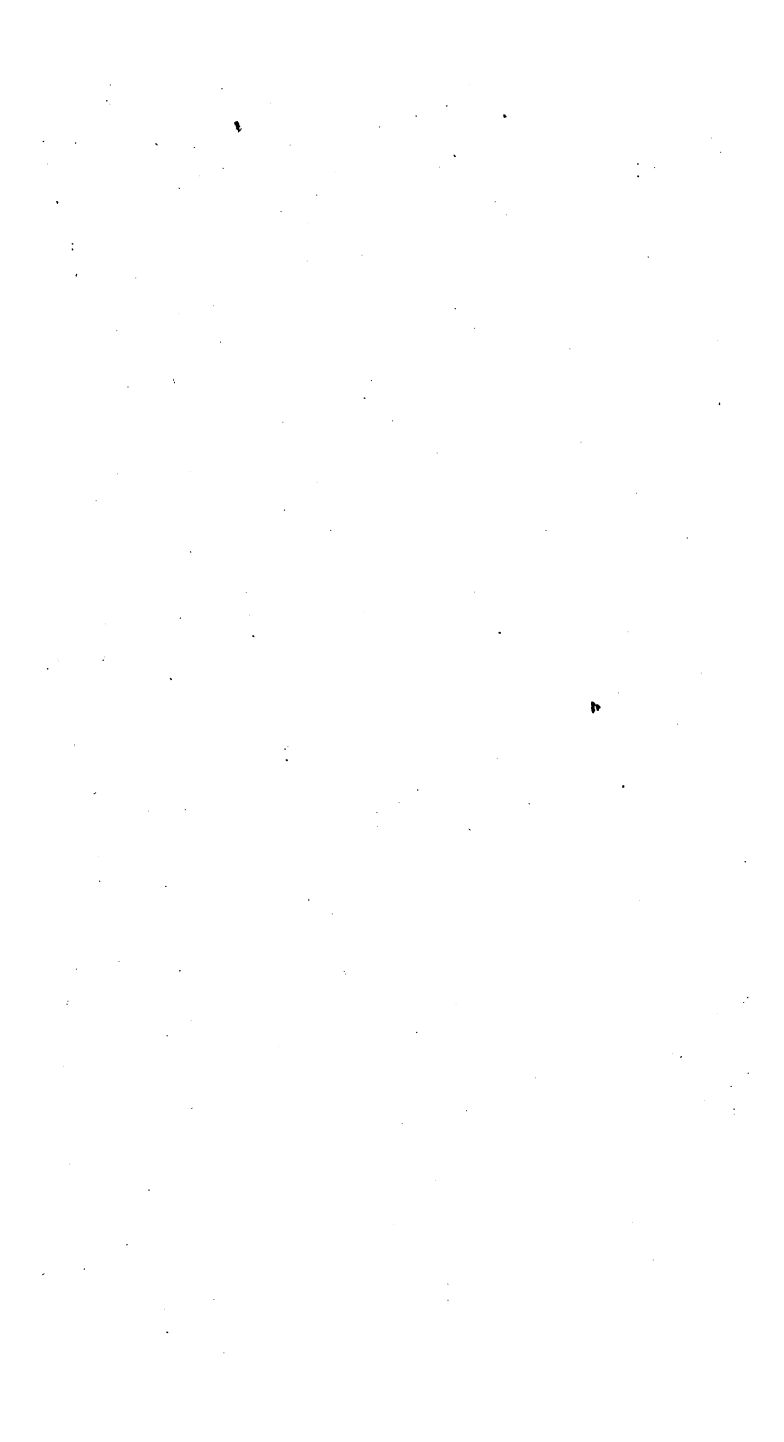
acht gelassen werden, wenn man sich nicht äußerst unliebsamen Überraschungen, wie sie durch Herausschleudern des Materials während der Reduktion auftreten, aussetzen will. Ich erwähne hier ganz kurz, daß man es bei einem vollständig mit Substanz gefüllten Schiffchen leicht erleben kann, daß namentlich bei nicht sehr vorsichtig abgestimmtem Erhitzen des Gasstromes die sich wie ein Lauffeuer fortpflanzende Reduktion zum Herausschleudern des Materials aus dem Schiffchen führt. Das quantitative Sammeln solcher im Reduktionsrohr versprühten Metallteilchen gehört zu den Arbeiten, die man lieber durch vorsichtiges Operieren in oben beschriebener Weise zu vermeiden suchen wird.

Die mit der Substanz angefüllten Schiffchen wurden nun noch einmal, um die durch die Berührung zugetragene Feuchtigkeit zu entfernen, im Porzellantrockenschranke, der eine konstante Temperatur von 150° aufwies, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann in das Reduktionsrohr meines Apparates eingeschoben, der schon lange vorher durch sauerstoffreies Kohlendioxyd von Luft befreit worden war. Wenn ich das Schiffchen eingebracht hatte, stellte ich den Kohlendioxydstrom ab und ließ Wasserstoff durch die Apparatur strömen, bis das ganze System vollständig mit Wasserstoff gefüllt war.

Nun wurde der Wasserstoffstrom verlangsamt, so daß in der Sekunde in der letzten, als Zählapparat dienenden Flasche nicht mehr als eine Blase auftrat, und dann wurde weit vor dem Schiffchen, mindestens 6 cm weit, ein mit einem Schwalbenschwanzaufsatz versehener Teclubrenner unter das Reduktionsrohr gestellt, um das langsam durchströmende Gas zu erwärmen. Gleichzeitig erwärmte ich mit der fächernd bewegten Flamme eines Mikrobrenners den letzten, von Substanz freien Teil des Schiffchens, um zu verhindern, daß die bei der jetzt bald erfolgenden Reduktion des Rutheniumdioxyds sich bildenden Wassertröpfchen sich hier vereinigen und zu unangenehmen Komplikationen Veranlassung geben könnten.

Mit peinlichster Aufmerksamkeit ruht das Auge des Experimentators auf der dem erwärmten Gasstrom zugekehrten Seite des Schiffchens. Sowie der Wasserstoff über mehr als 70° bis 80° erwärmt ist, beginnt er seine reduzierende Wirkung auf das Dioxyd auszuüben. Die ersten Teilchen der Analysensubstanz,





die der warme Gasstrom erreicht, erglühen, es bildet sich ein kleiner Wirbel glühender Teilchen, und mit großer Geschwindigkeit pflanzt sich die Reduktion lauffeuerartig durch die ganze Masse hindurch fort. Schon beim Eintritt der Reduktion wird der Teclubrenner von dem Rohre weggeschoben, das fächernde Erhitzen des letzten Teiles des Schiffchens aber fortgesetzt. Nach wenigen Sekunden — viel weniger, als die Beschreibung der Erscheinung erfordert — ist die Reduktion der Hauptsache nach beendet. Weit über die durch den fächernd bewegten Mikrobrenner erhitzte Stelle des Rohres bemerkt man die Abscheidung von tropfbar flüssigem Wasser, — über die Substanz strömt der Wasserstoff weiter, ohne irgend welche stürmisch verlaufende Reaktion hervorzurufen.

Jetzt wird der Teclubrenner abermals unter das Reduktionsrohr gestellt. Bald darauf zuckt hie und da in dem Inhalt des Schiffchens nochmals ein feuriger Funke auf. Dann ist alles ruhig. Man nähert den Schwalbenschwanzbrenner sehr langsam dem Schiffchen, das schließlich, unter gleichzeitiger Verstärkung des Wasserstoffstromes, in seiner ganzen Länge von den Flammen des Teclubrenners bestrahlt wird.

Sobald die Reduktion vollständig verlaufen ist, wird der Wasserstoffstrom abgestellt und Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet; nach kurzer Zeit werden auch die Brenner entfernt, damit die Substanz erkalten kann. Wenn das Reduktionsrohr und das Schiffchen Zimmertemperatur angenommen haben, wird das Porzellanschiffchen mittels einer einfachen Vorrichtung in das Glasrohr übergeführt und nach der angegebenen Zeit gewogen.

Der soeben beschriebene Prozeß wurde so oft wiederholt, bis das Gewicht innerhalb dreier Wägungen konstant war.

d) Resultate.

Im folgenden habe ich nun die Resultate meiner Bestimmungen geordnet. Ich erwähnte schon früher, daß ich die erste Atomgewichtsbestimmung verwerfen mußte, da die Substanz, die ich dazu benützte, sich als noch nicht genügend rein erwies. Ich schalte daher diese Bestimmung aus.

Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Bei der Berechnung wurden die spezifischen Gewichte für Rutheniumdioxyd und für Ruthenium nach Landolt-Börn-

stein-Meyerhoffers Tabellen zu 7,2 bzw. 8,6 gesetzt. Infolgedessen betrug die Vakuumkorrektur für 1 g Rutheniumdioxyd $+0,024$ mg, für 1 g Ruthenium $+0,004$ mg.

Daß die geringen, sich aus der Eichungstabelle unseres Gewichtssatzes ergebenden Korrekturen ebenfalls angebracht wurden, braucht kaum noch betont zu werden.

Das Atomgewicht wurde wie folgt berechnet: Bezeichnet man mit a die angewandte Menge von Rutheniumdioxyd, mit g die gefundene Menge Ruthenium, so ist der direkt gewogene Verlust $v = O_2$ oder 32. Es folgt also, wenn x das gesuchte Atomgewicht ist,

$$v: g = O_2: x$$

$$x = \frac{g \cdot 32}{v},$$

d. h. es wurde die gefundene Menge Ruthenium mit 32 multipliziert und dann das Produkt durch die gefundene Differenz zwischen Rutheniumdioxyd und Ruthenium dividiert.

Nachstehend gebe ich die von mir gefundenen Zahlen:

Nr. der Analyse	g RuO ₂ im Vakuum	g Ru im Vakuum	g O ₂ im Vakuum	% Ru	% O	Atomgew. v. Ruthenium
I.	1,11748	0,84998	0,26750	76,062	23,938	101,68
II.	0,39454	0,30009	0,09445	76,060	23,940	101,67
III.	0,67499	0,51315	0,16184	76,023	23,977	101,46
IV.	0,74681	0,56800	0,17881	76,056	23,944	101,65
V.	0,57902	0,44043	0,13859	76,064	23,936	101,69
VI.	0,40827	0,31049	0,09778	76,050	23,950	101,61

e) Besprechung der Resultate.

Es erscheint für die Beurteilung einer Atomgewichtsbestimmung unumgänglich notwendig, daß derjenige, der sie ausgeführt hat, sich auch selbst zu seinen Resultaten äußert. Ich will das denn auch im folgenden tun.

Wir wollen zunächst einmal ganz von den Einzelergebnissen meiner Bestimmungen absehen und vorläufig berechnen, welchen Mittelwert alle Analysen liefern.

Wir finden dann, daß bei den sechs mitgeteilten Bestimmungen 3,92111 g Rutheniumdioxyd 2,98214 g Ruthenium liefert und somit 0,93897 g Sauerstoff verloren haben.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für Rutheniumdioxyd ein Rutheniumgehalt von 76,053% und ein Sauerstoffgehalt von 23,947%. Die Zahl für das Atomgewicht des Rutheniums wäre demnach 101,63, vorausgesetzt, daß allen meinen Bestimmungen das gleiche Gewicht beigelegt würde. Das kann aber nicht sein. Überblicken wir die Einzelresultate, so fällt sofort auf, daß die dritte Bestimmung ein Ergebnis geliefert hat, das niedriger als der Mittelwert selbst ist und niemals wieder erhalten wurde.

Ich habe mich bemüht, eine Erklärung für dieses niedrige Resultat zu finden.

Die erste Vermutung wäre natürlich die, das Ergebnis einem Mangel an Sorgfalt meinerseits zuzuschreiben. Ich kann dies aber nicht zugeben; denn ich darf offen bekennen, daß ich lebhaft bestrebt war, eine Bestimmung genau so peinlich durchzuführen wie die andere.

Die zweite Vermutung wäre die, daß die Substanz nicht gleichmäßig gewesen wäre. Auch das kann ich nicht zugeben; ich habe in den früheren Abschnitten dieser Arbeit genau beschrieben, auf welch mühsamen Wege ich mein Analysenmaterial bereitet habe, und die anderen Analysen beweisen, daß das Rutheniumdioxyd gleichmäßig war.

Die Reduktion selbst verlief genau so wie bei den übrigen Analysen. Daß ein Verlust während der Überführung des Rutheniumdioxyds in Metall nicht stattgefunden hatte, konnte ich übrigens noch dadurch beweisen, daß das Reduktionsrohr beim Ausspülen durch ein Filter nicht das geringste Metallstäubchen erkennen ließ. So kann ich denn nur versichern, daß ich für das Resultat der dritten Analyse keine Erklärung finde. Da es sich in der Folge nicht weiter bestätigte, so schalte ich es gleich der ersten Bestimmung, deren Fehler mir allerdings, wie erwähnt, bekannt sind, aus.

Zu den fünf gut übereinstimmenden Analysen wurden im ganzen 3,24612 g Rutheniumdioxyd verwendet. Zurückgewogen wurden 2,46899 g Ruthenium, so daß das angewandte Dioxyd 0,77713 g Sauerstoff verloren hat. Aus diesen Zahlen berechnet sich für das Rutheniumdioxyd ein Gehalt von 76,059% Ruthenium und von 23,94% Sauerstoff.

Als wahrscheinlicher Wert für das Atomgewicht ergibt sich hieraus die Zahl **101,66**.

Dieser Wert steht im besten Einklange mit der Zahl, die A. Joly gefunden hat. Darin erblicke ich eine weitere Stütze dafür, daß, soweit meine Versuche entscheiden lassen, das Atomgewicht des Rutheniums nicht höher als 101,66 sein kann.

Auf einen Punkt, den man mir vielleicht bei der Beurteilung meiner Untersuchungen entgegenhalten könnte, will ich noch mit einigen Worten eingehen.

Man könnte mir vorhalten, daß ich bei den einzelnen Bestimmungen zu wenig Substanz angewandt habe. Ich weiß diesen Einwand zu würdigen, kann ihn aber auch entkräften. Ich habe schon bei der Beschreibung meiner Analysesubstanz und des Analysenganges ausdrücklich darauf hingewiesen, daß erstens das Rutheniumdioxyd ziemlich voluminös ist, und daß zweitens bei der Reduktion besondere Kunstgriffe in der Anordnung der Analysesubstanz im Schiffchen notwendig sind. Es war also kein Fehler, den ich beging, wenn ich Substanzmengen unter 1 g verwandte, sondern es war geradezu geboten so zu verfahren, um durch Verminderung der Substanz Herr der Fehlerquellen zu werden, die durch die Eigenschaften der Materie bedingt sind. Wer die vorliegende Arbeit wiederholen sollte, wird mir darin recht geben.

Zusammenfassung der Resultate.

Am Ende meiner Darlegungen will ich die Hauptergebnisse, welche die vorliegende Untersuchung geliefert hat, nochmals kurz zusammenfassen.

1. Die am meisten empfehlenswerte Methode, Ruthenium aufzuschließen, beruht auf dem Schmelzen des Metalls mit Kaliumhydroxyd und -nitrat, der Destillation des gebildeten Kaliumruthenats im Chlorstrom und der Reduktion des reinen Tetroxyds durch Alkohol.

2. Die Unmöglichkeit, Ammonium- oder Kaliumpentachlororutheniat als Ausgangsmaterialien für eine Atomgewichtsbestimmung benützen zu können, wurde erwiesen. Das Ammoniumsalz ist ungeeignet, weil seine Reindarstellung infolge der Eigenschaften der Verbindung überhaupt nicht gelingen kann.

Die Kaliumverbindung läßt sich nicht verwenden, weil eine quantitative Trennung des Kaliums von Ruthenium infolge der Neigung des letzteren Metalls, beim Auswaschen kolloid in Lösung zu gehen, bei kleineren Substanzmengen nur mit großen Schwierigkeiten, bei größeren Mengen überhaupt kaum mehr durchführbar ist.

3. Als geeignetes Analysenmaterial für exakte Atomgewichtsbestimmungen wurde das Rutheniumdioxyd erkannt. Es wurde gezeigt, wie diese Verbindung rein dargestellt werden kann, und die Reindarstellung der nötigen Hilfsmaterialien wurde geschildert.

4. Nachdem die Eigenschaften des Rutheniumdioxydes studiert worden waren, wurde ein Analysengang ausgearbeitet, der eine exakte Reduktion gestattet, und danach eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Rutheniums vorgenommen.

5. Im ganzen wurden sieben Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt. von denen zwei verworfen werden mußten. Die fünf brauchbaren Analysen zeigen eine schöne Übereinstimmung unter sich und mit den früher von Joly erhaltenen Resultaten.

6. Unter Annahme von $O=16,000$ ergibt sich für das Atomgewicht des Rutheniums die Zahl **101,66**.
