

BIBLIOTH.
ACADEM.
DORPAT.

$\frac{2}{14}$ September 1859.

Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, von Dr. C. Claus.

Ueber das Ruthenium verglichen mit dem ihm ähnlichen Osmium.

In meinen Beiträgen zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, habe ich eine Zusammenstellung des Iridiums mit dem Rhodium in Beziehung ihrer Verbindungsverhältnisse versucht, und daraus, besonders aber aus der gleichen Zusammensetzung und dem gleichen Verhalten der Doppelsalze ihrer Cyanverbindungen den Schluss gezogen, dass einerseits das Iridium und Rhodium, andererseits das Osmium und Ruthenium, so wie Platin und Palladium in einem engeren Ähnlichkeitsverhältnisse zu einander stehen, wenn gleich ein allgemeines Band der Isomorphie alle einzelnen Glieder dieser Metallgruppe zu einem Ganzen vereinigt. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich nun meine Untersuchungen weiter ausgedehnt, und bin dabei zu Resultaten gelangt, welche dieses Ähnlichkeitsverhältniss der einzelnen Paare noch augenfälliger machen. Freilich schreitet die Arbeit nur langsam vorwärts, weil derartige Untersuchungen schwie-

rig¹⁾, zeitraubend, höchst langweilig und nicht ohne Gefahr für die Gesundheit sind²⁾, so dass man noth-

1) Diese Schwierigkeit liegt einestheils in der sehr mühevollen Darstellung der reinen Metalle und ihrer Trennung aus dem aufgeschlossenen Osmium-Iridium, denn diese Trennung wird dadurch erschwert, dass sie chemisch sich so ausserordentlich ähnlich verhalten; andertheils in der Analyse der dargestellten Verbindungen. Diese muss, nachdem man sich nach den Haupteigenschaften eine Analysirmethode vorgezeichnet hat, erst auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden, und bei dieser Prüfung, welche nicht selten ein ungünstiges Resultat giebt, wird die mit Mühe dargestellte Verbindung zerstört und muss von neuem wieder dargestellt werden. Die Hauptverzögerung der Arbeit aber wird dadurch hervorgerufen, dass man bei der Trennung der einzelnen Metalle aus der Lösung des Osmium-Iridiums immer wieder auf neue Reactionen und Erscheinungen stösst, deren weitere Untersuchung (ob sie etwa von der Gegenwart noch unentdeckter, neuer Metalle herrühren mögen) viel Zeit und Geduld in Anspruch nimmt. Wenn man nämlich zur Trennung der Metalle einen einmal gewählten Weg unverändert einschlägt, so zeigen sich dabei die gewöhnlichen Erscheinungen, welche man, durch längere Erfahrung belehrt, zu deuten versteht; wenn man aber, wie ich es gethan habe, die Methode ändert, so treten neue Erscheinungen ein, welche ein längeres Studium erfordern um über sie ins Klare zu kommen. Oft habe ich geglaubt einen neuen Körper unter Händen zu haben, aber nach Monate langen vergeblichen Mühen endlich erkannt, dass er nichts anderes als ein schwer zu entwirrendes Gemenge schon bekannter Metalle war.

2) Die Arbeiten mit Osmium-Iridium, wenn sie oft wiederholt werden, bringen eine grössere Empfindlichkeit gegen die Osmiumsäure hervor, ferner wirkt eine flüchtige Ruthenverbindung ebenfalls irritirend auf die Athmungsorgane ein. Obgleich die Wirkung sehr heftig und manchmal nachhaltig ist, so scheint sie doch keineswegs lebensgefährlich zu sein. Das beste Gegenmittel ist Schwefelhydrogen. Nur einmal hat ein Assistent von mir eine gefährliche Lungenentzündung davongetragen. Ein sehr merkwürdiges Beispiel einer unerklärlichen, gesteigerten Empfindlichkeit, nicht allein gegen Osmiumsäure, sondern auch gegen andere Präparate der Platinmetalle, namentlich gegen Platinsalmiak, liefert ein Freund von mir, Apotheker Luhde hierselbst, welcher vor längerer Zeit Herrn Osann bei seinen Arbeiten mit Platinrückständen als Assistent behülflich war. Diese Empfindlichkeit ist so gross, dass er noch jetzt nach Verlauf von 31 Jahren nicht wagt, in ein Laboratorium hineinzutreten, in welchem mit Platinpräparaten gearbeitet wird, aus

gedrungen sie nicht selten auf längere Zeit einstellen muss. Daher gebe ich hier zuvörderst nur das über das Ruthenium, was ich in neuester Zeit darüber in Erfahrung gebracht habe, jedoch im Hinblick auf das ihm ähnliche Osmium, dessen genauere Bearbeitung in einem späteren Aufsätze mitgetheilt werden soll.

Das allgemeine Resultat dieser Untersuchung lässt sich in folgenden Satz zusammenfassen: Ruthenium geht mit Sauerstoff, Schwefel und den Haloiden dieselben Verbindungen ein, welche von dem Osmium bisher bekannt sind. Diese Verbindungen sind stets gleich zusammengesetzt und haben in einzelnen Fällen gleiche, in mehreren ähnliche, in den meisten verschiedene Eigenschaften, welche sich aber vorzugsweise auf Farbe und Geschmack beziehen, während die Form stets eine gleiche bleibt, wenn die Verbindungen krystallinisch sind: eine Übereinstimmung, welche sich besonders in den Doppelsalzen ausspricht. Die Hauptverschiedenheit beider Metalle liegt in der Fähigkeit des einen, vorzugsweise gewisse Oxydations- und Chlorstufen bilden zu können, welche bei dem anderen nur schwierig herzustellen sind. So bildet das Ruthenium ungemein leicht das Sesquichlorür, das Sesquioxydul und die Ruthensäure (RuO_3), während das Osmium gewöhnlich das Chlorid, das Oxyd und

Furcht, Benommenheit des Kopfes und Augentzündung davonzutragen. Für ihn hat Platinsalmiak einen Geruch, dessen Nähe er sorgsam vermeidet. Ja, er versichert mich, meinem Anzuge es anriechen zu können, wenn ich mich mit Platinpräparaten beschäftigt habe. Dass das keine Hirngespinnste sind, habe ich mehrere Male zu beobachten Gelegenheit gehabt, denn meine Gegenwart allein war oftmals die Veranlassung zu seinem Unwohlsein, das sich durch Kopfweh und sichtbare Augentzündung kund that.

die Osmiumsäure zu bilden pflegt, — Verbindungen, welche für das Ruthenium nicht leicht und nur auf Umwegen hervorgebracht werden können. Ein ähnliches Verhältniss stellt sich aber auch bei den übrigen Paaren der Platinmetalle heraus, denn das Rhodium bildet Sesquichlorür und Sesquioxydul, während Iridium leicht Verbindungen als Chlorid und Oxyd eingeht; auch das Palladium geht leicht in Oxydul und Chlorür, nicht aber so leicht als Platin in Chlorid und Oxyd über, während dieses nur auf Umwegen zu Oxydul und Chlorür gebracht werden kann.

Von dem Ruthenium kennen wir bereits vier Oxydationsstufen, nämlich RuO , Ru_2O_3 , RuO_2 und RuO_3 , welche denen des Osmiums parallel laufen. Zur Herstellung der vollkommensten Ähnlichkeit beider Metalle aber mangelte bisher die Verbindung RuO_4 , welche der Osmiumsäure adaequat zusammengesetzt sein müsste. Diese Verbindung ist mir nach langen vergeblichen Mühen endlich darzustellen gelungen. Bevor ich aber zur Besprechung über diesen interessanten Körper übergehe, will ich zur näheren Erläuterung des schon Bekannten über das Ruthenium noch folgendes hinzufügen:

1) Reines Ruthenium lässt sich leicht aufschliessen und in Lösung bringen, wenn man es mit Ätzkali zusammenschmilzt. Die Hitze braucht nicht sehr gross zu sein und eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge reicht vollkommen dazu aus. Es oxydirt sich nämlich das Metall sehr leicht auf Kosten des Sauerstoffs im Hydratwasser des Kali's. Ein geringer Zusatz von Salpeter oder chlorsaurem Kali erleichtert jedoch die Oxydation. Aus der Lösung der Schmelze

kann das Ruthen nicht allein durch Säuren, sondern auch durch Alkohol als Sesquioxydul gefällt werden. Diese Fällung mit Alkohol ist der mit Säuren vorzuziehen, im Fall man aus dem Osmium-Iridium das Ruthen ausgezogen hat, weil hier weniger Osmium als bei Anwendung von Säuren zugleich herausgefällt und die Trennung des Ruthens vom Osmium minder schwierig wird. Man kann auch die Lösung der Schmelze mit Schwefelhydrogen behandeln und darauf mit Säuren das Ruthen als Schwefelruthen fällen, wobei jedoch auch viel Osmium niederfällt. Die Schmelze des reinen Ruthens hat heiss eine schwarzgrüne Farbe, beim Erkalten aber, wobei sie Wasser anzieht, wird sie tief orangefarben. Die Schmelze des Osmium-Iridium's nimmt unter ähnlichen Bedingungen eine schmutzig gelbgrüne Farbe an. Osmium-Iridium wird zwar von Kali allein beim Schmelzen auch stark angegriffen, aber nicht so stark, dass das Mineral völlig aufgeschlossen werden könnte. Reines Osmium hingegen verhält sich gegen Kali wie Ruthenium.

2) Rutheniumoxydhydrat. $\text{RuO}_2, 5\text{HO}$. identisch mit dem Iridiumsesquioxydhydrat von Berzelius $\text{Ir O}_3, x\text{HO}$. Dieser Körper ist sowohl von Berzelius³⁾ als auch von mir beschrieben, jedoch noch nicht analysirt worden. Im frisch gefällten Zustande stellt er ein schleimiges, dunkelocherfarbenedes Präcipitat dar, das beim Trocknen stark schwindet und rostfarbene Stücke bildet, welche grosse Ähnlichkeit mit unreinem Rhodiumsesquioxydulhydrat und Eisen-

3) Poggendorf Annalen, Bd. XIII p. 480. 1826. Wochler u. Liebig's Annalen Bd. LIX p. 237.

oxydhydrat haben. Es löst sich leicht mit hellgelber Farbe in Säuren und diese Lösungen haben einen herbitteren Geschmack. Die salzsaure Lösung wird beim Concentriren schön roth und hinterlässt ein braunrothes hygroskopisches Salz, welches das Chlorid des Ruthens = RuCl_2 ist, dem etwas Chlorkalium anhängt, weil das Oxyd nicht frei von Kali oder Natron dargestellt werden kann. Dieses Chlorid löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol mit tief himbeerrother Farbe, so dass diese Lösung von einer Rhodiumlösung nicht unterschieden werden kann. Das Ruthenoxydhydrat, besonders das frisch gefällte, löst sich noch leichter in Alkalien als das Rhodiumsesquioxydulhydrat, und zwar wie dieses mit hellgelber Farbe. Erhitzt man das Oxyd bis nahe an 300°C. , so verliert es ohne Farbenveränderung einen Antheil seines Hydratwassers, wahrscheinlich 3 Äquivalente, stärker erhitzt verpufft es plötzlich ohne Feuererscheinung zu einem schwarzen Rauche. Diese Verpuffung hat ihren Grund in der momentanen Abtrennung des noch übrigen gebundenen Wassers. Vergleicht man dieses Verhalten mit dem, was Berzelius über sein Iridiumoxydhydrat gesagt hat, berücksichtigt man ferner das Material, aus welchem er es darstellte, so bleibt wohl kein Zweifel darüber, dass sein Oxyd mit dem meinen identisch ist.

Ich stellte mir das Oxyd aus der Lösung des Kalium-Rutheniumchlorides = KCl, RuCl_2 , das Berzelius für ein Sesquichlorid-Doppelsalz des Iridiums, 3KCl, IrCl_3 angesehen hat, durch Fällen mit kohlensaurem Kali und Concentriren der Lösung dar, denn anfangs wird durch das Alkali nichts gefällt. Das Oxyd muss

sehr sorgfältig und nachhaltig mit siedendem Wasser ausgesüsst werden, weil es sehr hartnäckig viel Kali zurückhält und dann, wie es Berzelius erging, beim Auflösen in Salzsäure wieder in das obige Doppelsalz übergeht. Da aber die Gewinnung dieses Salzes eine sehr mühevoll, langweilige Operation ist, so habe ich einen anderen, minder weitläufigen Weg zur Darstellung des Oxydes eingeschlagen und das Doppelsalz aus diesem Oxyde dargestellt. Hat man nämlich Ruthen in Lösung, gleichviel ob als Sesquichlorür oder als ruthensaures Kali, so fällt man es als Sulphuret mit HS , im letzteren Falle unter Concurrenz von Säuren. Das Sulphuret wird nun durch NO_3 oxydirt, wobei es, möge es eine höhere oder niedere Schweflungsstufe sein, stets in schwefelsaures Rutheniumoxyd übergeführt wird. Aus der Lösung dieses Salzes fällt man nun das Oxyd entweder durch Kali oder Natron. Die Fällung erfolgt aber, wie gesagt, erst später beim Abdampfen. Die Ausbeute ist nicht sehr gross, weil ein bedeutender Antheil des Oxydes in der Lösung bleibt.

Die Analyse dieses Oxydes erfordert seiner explosiven Eigenschaft wegen ein besonderes Verfahren. Das Oxyd wurde in einem langen Platinschiffchen, das mit einer Platinplatte bedeckt war, abgewogen und in die Mitte einer langen Glasröhre hineingebracht, deren eines Ende mit einem Apparate verbunden wurde, welcher getrocknete Kohlensäure lieferte, das andere Ende aber in Verbindung mit einem Chlorcalciumrecipienten stand. Damit aber während der Verpuffung das Hinüberschleudern von Antheilen des Oxydes in die Verbindungsrohren des Apparates und des Reci-

ipienten möglichst verhindert würde, wurden in diese Röhren andere dünnere und kürzere, welche genau hineinpassten, hineingeschoben. Die Enden dieser Röhren waren in enge Spitzen ausgezogen, und die Spitzen derselben, welche gegen das Platinschiffchen vergirten, bügelförmig umgebogen, so dass die engen Öffnungen derselben den Korken der Verbindungsröhren zugekehrt waren. Bei einem mässigen Strome von Kohlensäuregas wurde mit der einfachen Wein- geistlampe vorsichtig in der Nähe des Schiffchens so lange erhitzt, bis kein Wasserdampf mehr sich in der Röhre condensirte und dieser vollständig in den Re- cipienten hinüber getrieben worden war. Dann wurde stärker, aber auf die Weise erhitzt, dass die Flamme der Lampe von dem hinteren Ende des Schiffchens nach und nach bis zum vorderen, dem Chlorcalcium- recipienten zugewendeten Ende vorgerückt wurde. Auf diese Weise erfolgte die Verpuffung nicht plötz- lich in der ganzen Masse des zu analysirenden Oxydes, sondern die Explosionen erfolgten intervallweise. Nach- dem die Zersetzung beendet war, wurde das aber- mals ausgeschiedene Wasser bei einem etwas rasche- ren Gasstrome in den Recipienten hinüber getrieben. Die Verpuffung war so günstig erfolgt, dass selbst den Korken der Verbindungsröhren kein Stäubchen des Oxydes anhaftete, nur der mittlere Theil der Röhre war mit einem schwarzen Anfluge des entwässerten Oxydes überdeckt. Dieser konnte ohne Verlust in ein Becherglas gespült, auf einem Filtro gesammelt, re- ducirt, mit Wasser von Kali befreit, abermals reducirt und endlich gewogen werden. Auf diese Weise konnte die Menge des Wassers und des Metalles, welche das

Oxyd enthielt, ermittelt und der Sauerstoff aus dem Verluste berechnet werden.

Die Berechnung ist nach Abzug von 4,5 % Kali, welche das Oxyd enthält, gemacht worden.

I. 0,611 Gr. Oxyd gaben 0,269 Ru 0,028 KO und 0,231 Wasser.
 II. 0,619 Gr. » » 0,273 » 0,029 » » 0,235 »

RuO₂, 5HO erfordert in 100 Theilen

= Ru	52	berechnet	46,02	Ru	gefunden I.	46,17.	II.	46,27.
O ₂	16		14,16	O				
5HO	45		39,82	HO	39,62.		39,83.	
	<u>113</u>		<u>100.</u>					

3) Das Kaliumrutheniumchlorid = KCl, RuCl₂, identisch mit dem Kaliumiridiumsquesquichlorid von Berzelius = 3KCl, IrCl₃. Dieses Salz habe ich schon früher beschrieben, aber nur unvollständig, da mir eine nur geringe Menge desselben damals zu Gebote stand, welche ich grösstentheils zur Analyse verwen- dete; zudem war mir zu jener Zeit noch kein siche- rer Weg zur Darstellung desselben bekannt, weil ich es als Nebenproduct erhalten hatte. Die leichteste Darstellung desselben besteht darin, dass man das aus Schwefelruthen gewonnene Oxydhydrat⁴ in Salzsäure löst und mit einem Zusatze von Chlorkalium zur Kry- stallisation eindampft. Auf diese Weise kann man auch andere Doppelsalze des Chlorides gewinnen, aber aus Mangel an Material habe ich nur noch das Am- moniumdoppelsalz darstellen können.

Noch ein anderer Weg eignet sich zur Darstellung desselben; dieser ist ein ähnlicher wie der, den Ber- zelius eingeschlagen hat. Ein Theil Ruthenium wird mit vier Theilen Salpeter und einem Thl. Ätzkali in einem Silbertiegel bis zum Glühen geschmolzen, die

Schmelze ausgegossen, in Wasser gelöst und hierauf zum Klären hingestellt. Man übersättigt nun die klar abgegossene Lauge mit Salzsäure, bis sich das anfangs ausgeschiedene schwarze Sesquioxydul vollkommen gelöst hat. Die grünlich gelbe Lösung wird hierauf etwas eingedampft und später abgekühlt der Ruhe überlassen, wobei Salpeter und Chlorkalium herauskrystallisiren. Die Mutterlauge wird abermals abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt um noch mehr von jenen Salzen zu entfernen. Wenn die Lauge röthlich zu werden beginnt, dampft man sie rasch ein und erhält dann das Salz als einen krystallinischen Niederschlag, während Salpeter und Chlorkalium in der heissen Flüssigkeit gelöst bleiben. Man filtrirt heiss so rasch als möglich, wäscht nach dem Erkalten mit concentrirter Salmiaklösung und zuletzt mit Weingeist aus und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren. Sollte das Salz noch Antheile von Sesquichlorürsalz enthalten, was man daran erkennt, dass es beim Lösen in wenigem Wasser einen schwarzbraunen, schwerlöslichen Rest zurück lässt, so reinigt man es durch Lösen in wenigem Wasser, Filtriren und Umkrystallisiren.

Berzelius behandelte seine aus ruthenhaltigem Osmium-Iridium erhaltene Schmelze mit Salzsäure, dampfte das Ganze bis zur Trockene ein und zog das trockene Salz fractionsweise mit kleinen Antheilen kalten Wassers aus. Anfangs lösten sich Salpeter und Chlorkalium; später erhielt er eine schön rosenrothe Lösung, aus der er sein Salz darstellte. Es versteht sich von selbst, dass das ruthenhaltige Osmium-Iridium auf diese Weise das rothe Ruthensalz geben musste,

das, da es das löslichste aller ähnlich zusammengesetzten Doppelsalze der Platinmetalle ist, sich also zuerst lösen musste. Wenn aber die Ergebnisse der Analyse von Berzelius von denen meines Salzes merklich abweichen, so konnte es nicht anders sein, da er das seine aus einem Materiale darstellte, welches noch andere Metalle dieser Gruppe enthielt, während das meine aus reinem Ruthenium dargestellt wurde. Da Kaliumiridiumchlorid mit dem rothen Ruthensalze isomorph ist, so konnte sein Salz bedeutende Antheile von Iridium enthalten. Aus Iridium allein konnte er dieses Salz nicht darstellen, auch nicht durch höhere Chlorisirung des Chloriddoppelsalzes. Auch mir ist es bei meinen vielen Arbeiten mit dem Iridium nicht gelungen, je ein rothes Iridiumsalz auf diese oder irgend eine analoge Weise aus reinem Iridium darzustellen. Wenn ein solches Salz wirklich existiren sollte, so hätte es mir nicht entgehen können, da mir bisher alle wirklich existirenden Verbindungen der Platinmetalle darzustellen stets gelungen ist. Dass daher sein Salz, abgesehen von den Beimengungen, mit dem meinigen identisch gewesen sein muss, geht aus dem Verhalten des meinigen hervor, das ich nicht besser zu bezeichnen vermag, als wenn ich die Beschreibung von Berzelius über sein Salz hier wörtlich wiedergebe⁴⁾: «Dieses Salz gleicht dem Rhodiumsalze so sehr, dass es «verzeihlich wäre, es für ein solches zu halten, aber es «hat eine ganz andere Zusammensetzung und enthält «auch kein Rhodium. Dieses Salz wird aus seiner «Lösung in Wasser durch Alkohol mit blassrother

4) Poggendorff's Annalen Bd. XIII. 1828. p. 477.

«Farbe gefällt, aber es bleibt noch viel in der weingeistigen Lösung; den Weingeist kann man abdestilliren, ohne dass das Salz auf eine niedere Chlorstufe gebracht wird. Man kann mit Schwefelwasserstoff die übrigen Chlorstufen des Iridiums niederschlagen⁵⁾, während dieses gelöst bleibt. Aus diesem Grunde geht auch eine mit Schwefelwasserstoff gefällte Iridiumlösung rosenroth durchs Filtrum⁶⁾. Wenn hingegen die Flüssigkeit mit Schwefelhydrogen vollkommen gesättigt ist, und in einer zugepfropften Flasche bei 60° C. in Digestion gestellt wird, so setzt sich allmählig auch dieses Salz zum grössten Theile, obgleich immer ein Theil übrig bleibt, der auf diese Weise sich nicht ausfällen lässt.»

Hierzu noch Folgendes: Das Salz scheint dimorph zu sein, denn als ich es das erste Mal aus einer an anderen Salzen sehr reichen Lauge erhielt, erschienen die sehr kleinen Krystalle unter dem Mikroskope als 6seitige Säulen mit zugespitzten Enden; später erhielt ich grössere Krystalle, welche stets regelmässige Octaëder, also isomorph mit den gleich zusammengesetz-

5) Ist irrthümlich, denn Iridiumlösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur von HS gar nicht gefällt, sondern zu Sesquichlorür reducirt. Fand aber eine Fällung statt, so konnte sie nur von Ruthensesquichlorür herrühren.

6) Ist ebenfalls irrthümlich, denn eine reine Iridiumlösung läuft dabei mit olivengrüner Farbe durch; nur bei Gegenwart von Ruthensesquichlorür konnte eine Fällung entstehen, und war zugleich Ruthenchlorür vorhanden, nur dann konnte die durchlaufende Flüssigkeit roth erscheinen. Man sieht ganz deutlich, dass Berzelius oft Ruthenverbindungen unter Händen gehabt, sie aber stets für die des Iridiums gehalten hat. Daher legt er auch dem Iridium eine Eigenschaft bei, welche es gar nicht besitzt, nämlich die mit Salpeter und Kali geglüht, eine orangefarbene Lösung zu geben, eine der ausgezeichnetsten Eigenschaften des Rutheniums, während reines Iridium dabei eine indigoblaue Lösung giebt.

ten Doppelsalzen des Platins, Palladiums, Iridiums und Osmiums waren. Es ist wasserleer, löst sich ungewein leicht, am leichtesten von allen ähnlich zusammengesetzten Doppelsalzen der Platinmetalle in Wasser auf, ist unlöslich in Alkohol und gehört zu den beständigsten Verbindungen des Ruthens, welche von den Reductionsmitteln schwer afficirt wird. Es hat einen bitteren, dem Iridiumchloride ähnlichen Geschmack, während das Sesquichlorür rein zusammenziehend, wie Gerbsäure schmeckt.

Die Reactionen dieses Doppelsalzes in wässriger Lösung sind folgende:

1) Ätzkali bringt keine Veränderung hervor, auch nach längerem Verweilen bleibt die Flüssigkeit roth (Unterschied von Rhodiumlösung). Erst beim Erhitzen geht diese Farbe in eine hellgelbe über und gleicht dann einer mit Kali behandelten Rhodiumlösung, aber es scheidet sich dabei nicht wie beim Rhodium gelbes Oxyd aus, sondern die Flüssigkeit bleibt ungetrübt; erst beim stärkeren Concentriren fängt sich das Oxyd niederzuschlagen an, aber stets bleibt ein ansehnlicher Theil in Lösung. Ganz so beschreibt Berzelius das Verhalten seines Salzes gegen kohlen-saures Natron. Hat man zu viel Alkali angewendet, so scheidet sich auch beim Concentriren nichts aus, aber ein geringer Zusatz von Säure macht das gelöste Oxyd herausfallen, eine geringe Zugabe von Alkali macht den Niederschlag wieder verschwinden.

2) Kohlen-saures Kali und Natron wirken ganz so wie Kali.

3) Ammoniak wirkt anfangs wie Kali, beim Concentriren scheidet sich ein isabellenfarbener Nieder-

schlag ab, welcher die Chlorverbindung einer ammoniakhaltigen Ruthenbase ist, deren vorläufige Erörterung später folgen wird (verhält sich in dieser Beziehung wie Rhodium).

4) Salpetersaures Silberoxyd giebt einen rosenrothen Niederschlag (wie Rhodium).

5) Salpetersaures Quecksilberoxyd einen hellgelben Niederschlag.

6) Essigsäures Bleioxyd giebt keine Reaction (wie Osmium).

7) Jodkalium färbt die Lösung nach einiger Zeit braun.

8) Ferrocyanium verändert die Lösung anfangs nicht, beim Erhitzen wird sie dunkelbraun und undurchsichtig.

9) Rhodankalium, anfangs wie Ferrocyanium wirkend; später beim Erhitzen wird die Lösung dunkelblau; also Reduction bis zum blauen Chlorür.

10) Zinnchlorür giebt einen hellgelben, dem Platinsalmiak an Farbe ähnlichen Niederschlag, welcher später dunkler wird.

11) Gerbsäure färbt die Flüssigkeit braun, beim Erhitzen schwarzbraun, wahrscheinlich Reduction zu Sesquichlorür.

12) Schwefelhydrogen wirkt anfangs nicht darauf ein, nach längerer Zeit oder beim Erhitzen fällt braunes Sulphuret (RuS_2) heraus, aber es bleibt ein ansehnlicher Theil mit rother Farbe gelöst; dieser kann indess vollständig gefällt werden, wenn man erst Schwefelammonium, dann Säure hinzufügt.

13) Schwefelammonium (gelbwordenes) fällt sogleich einen Antheil Ruthen als gelbbraunes Sul-

phuret, ein anderer Theil bleibt aber gelöst, dieser lässt sich durch eine Säure vollständig herausfällen.

14) Erhitzt man das Salz bis zum anfangenden Glühen, so geht es unter Verlust von Chlor und Abscheidung von etwas Metall in Sesquichlorürsalz über.

Obgleich ich schon früher das Salz analysirt und die Resultate dieser Analyse veröffentlicht habe, so hielt ich es nicht für überflüssig, die Analyse zu wiederholen, da mir damals eine nur geringe Menge des Salzes zu Gebote stand.

I. 1,048 des Salzes gaben	0,272 Ruthen,	0,366 Chlor u.	0,410 KaCl
II. 1,002 » » »	0,266 »	0,352 » »	0,384 »
Berzelius hatte in 100			
Theilen erhalten23,92	» 24,17	» » 51,91

Man sieht also, dass sein Salz noch viel freies Chloralkalium, und zu dem noch Iridium enthalten haben musste, da der Chlorgehalt gegen das Metall zu gering ausgefallen ist. Berzelius selbst giebt an, dass sein rothes Salz Iridiumchlorid ($IrCl_3$) enthalten habe.

Die Formel $KaCl, RuCl_2$ verlangt in 100 Theilen:

= 52 Ru.	berechnet 26,3	gefunden I. 25,95	II. 26,54.
71 Cl_2 .	35,9	34,92	35,12
74,7 KaCl.	37,8	39,12	38,32.
	<hr/> 197,7.	<hr/> 100.	

4) Doppelsalz aus Chlorammonium und Ruthenchlorid. $H_4NCl, RuCl_2$ ist aus dem Oxyde leicht darzustellen, wenn man es in Salzsäure löst und mit einem Zusatze von Chlorammonium eindampft. Es gleicht dem Kaliumsalze in jeder Beziehung, mit Ausnahme des Verhaltens, das vom Chlorammonium abhängig ist. Es enthält geringe Antheile von Chloralkalium, was jedoch vermieden werden kann, wenn man das Oxyd nicht mittelst Kali, sondern Natron

darstellt. Bei der Analyse wurde nur das Metall und das Chlor quantitativ bestimmt.

I. 0,463 Gr. Salz gaben: 0,137 Ru und 0,277 Cl.
 II. 0,505 Gr. » » 0,148 » » 0,303 »

Die Formel $H_4NCl, RuCl_2$ erfordert in 100 Theilen:

= 52	Ru	berechnet 29,46	gefunden I. 29,59	II. 29,30
106,5	Cl_3	60,34	59,83	60,0
18	H_4N	10,20		
176,5		100.		

Ich habe absichtlich diesen Gegenstand, welcher von mir schon früher in allgemeinen Zügen behandelt worden, nochmals zur Sprache gebracht, nicht nur um ihn mehr zu vervollständigen, sondern auch die Zweifel, welche mehrere Chemiker über meine früheren Angaben hegen möchten, zu beseitigen; denn nur wenn über die Richtigkeit meiner früheren Arbeit Zweifel vorlagen, konnte es geschehen, dass die Herren Bearbeiter der Artikel über die Platinmetalle in dem classischen Handwörterbuche der Chemie von Liebig und Poggendorff die älteren Arbeiten von Berzelius und auch die meinigen aufgenommen haben, ohne jedoch auf die Beziehungen, in welchen beide Arbeiten zu einander stehen, kritisch einzugehen. Daher sind in jenem Werke Verbindungen aufgenommen worden, deren Nichtexistenz von mir schon damals nachgewiesen war, als jene Artikel gedruckt wurden. Wenn gleich die grosse Autorität des grossen Chemikers aus Pietätsrücksichten ein solches Verfahren rechtfertigen mag, so ist es doch aus Rücksichten für die Wissenschaft nicht zu billigen. Ein Oxyd aus einem Atom (nicht Äquivalent) Metall und drei Atomen Sauerstoff als basisches Oxyd anzusehen, konnte

zur Zeit, als Berzelius seine Abhandlung schrieb, allenfalls noch Geltung haben, gegenwärtig ist es wohl nicht mehr thunlich, und doch ist das Iridiumsesquioxyd als solches im Wörterbuche aufgenommen worden, während ich nachgewiesen hatte, dass eine Verbindung IrO_3 wirklich existirt, welche eine Säure ist und ganz andere Eigenschaften besitzt als dieses muthmaassliche Sesquioxyd. Von welcher Seite her das Rechte getroffen ist, wird nicht schwer zu entscheiden sein, denn dem Sesquioxyd ermangelt jede Analogie, während Iridiumsäure sehr gut sich den analogen Säuren des Eisens, Mangans, Ruthens und des Osmiums anschliesst.

Ich gehe jetzt zu dem Hauptgegenstande dieses Aufsatzes, zu der Oxydationsstufe des Ruthens mit 4 Äquiv. Sauerstoff über. Das analoge Verhalten des Ruthens dem Osmium gegenüber liess mich schon früher vermuthen, dass ein flüchtiges Oxyd desselben existiren müsse, welches eine gleiche Zusammensetzung mit der sogenannten Osmiumsäure haben könne. Diese Vermuthung fand ihren Anhalt darin, dass mir das Material an Ruthenium beim Überführen aus einer Verbindung in die andere, ungeachtet aller Vorsicht und Sparsamkeit, gleichsam unter den Händen verschwand, daher ich denn gezwungen war die widerwärtige Arbeit, dieses Material mir aus dem Osmium-Iridium darzustellen, sehr oft zu wiederholen; ferner hatte ich bemerkt, dass wenn eine Lösung des Ruthensesquichlorürs mit chloresurem Kali und Salzsäure behandelt wird, diese anfangs in das rothe Chlorid übergeführt, dann farblos wird und nun kein Ru-

then mehr in der Flüssigkeit nachzuweisen war⁷⁾. Ich hatte damals leider kein Material mehr um dieses merkwürdige Verhalten weiter zu verfolgen. Ich hatte zudem bemerkt, dass wenn man die Lösung der Schmelze aus osmiumfreiem Ruthen, Salpeter und Kali, zur Gewinnung des schwarzen Ruthensesquioxids mit Salpetersäure neutralisirt, man neben dem Geruche von salpetriger Säure zugleich einen ganz eigenthümlichen, von dem der Osmiumsäure sehr verschiedenen Geruch wahrnimmt. Bedeckt man das Becherglas, in welchem die Fällung stattgefunden, mit einer mit Talg bestrichenen Glasplatte, so färbt sich diese schwarz, offenbar durch Reduction einer flüchtigen Ruthenverbindung. Endlich spricht der Versuch von Deville, dass Ruthen gleich dem Osmium in sehr hoher Glühhitze sich vollkommen verflüchtigt, für die Existenz eines solchen flüchtigen Oxydes. Aber alle Bemühungen, diesen flüchtigen Körper aufzufangen, blieben bisher vergebens, bis ich meine Zuflucht zu einer schon längst bekannten, vortrefflichen Oxydationsmethode nahm, welche mir bei anderen Platinmetallen gute Dienste geleistet hatte, und durch welche es mir gelang die Existenz einer blauen Rhodiumsäure RhO_3 nachzuweisen⁸⁾. Zuerst stellte ich Versuche im Kleinen als Probe an. In ein kleines tubulirtes Retörtchen wurde etwas Kaliumruthensesquichlorür hineingethan, mit einer sehr concentrirten Kalilauge übergossen und eine Vorlage angefügt, wel-

7) Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig und Woehler Bd. LIX. p. 244.

8) Über diese Säure wird in einem bereits fertigen Aufsätze über Rhodium und Iridium nächstens das Nähere mitgetheilt werden.

che etwas Alkohol enthielt. Durch den Tubulus des Retörtchens wurde Chlor in die Lauge geleitet. Das durch das Kali aus dem Ruthensalze ausgeschiedene schwarze Sesquioxid löste sich, durch die mittelst Chlor erfolgte höhere Oxydation, sehr bald als orangefarbenes ruthensaures Kali auf; später fing die Flüssigkeit an sich zu entfärben und zuletzt, als das Kali mit Chlor gesättigt war, entwickelten sich goldgelbe Dämpfe, welche von den Dämpfen des Alkohols sogleich reducirt wurden, so dass die ganze Vorlage mit einem dichten, kienrussartigen Rauche angefüllt wurde. So war denn durch diesen Versuch die Existenz einer flüchtigen Ruthenverbindung constatirt; diese konnte, aller Wahrscheinlichkeit nach, nichts anderes als RuO_4 , die längst gesuchte Verbindung, sein. Ich hatte nämlich vor dem Versuche mit dem kostspieligen Ruthenium das Osmiumchloridsalz auf ähnliche Weise untersucht und gefunden, dass sich zuerst das blutrothe osmigsaurer Kali, dann freie Osmiumsäure bildete. Es wurde ferner etwas Rutheniumsalz mit chlorsaurem Kali und Salzsäure destillirt und das Destillat in Alkohol geleitet; es traten dieselben goldgelben Dämpfe auf, welche vom Alkohol zersetzt wurden. Es hatte sich also derselbe Körper, nicht wie ich früher vermuthet hatte, ein höheres flüchtiges Chlorid gebildet. Man wird hier die Frage aufwerfen, weshalb ich nicht gleich von vorn herein mich dieser meiner älteren Erfahrung zur Darstellung der flüchtigen Ruthenverbindung bedient habe. Hierauf habe ich zu erwiedern, dass ich zu dem vor 10 Jahren in einem sehr kleinen Maasstabe angestellten Versuche

kein grosses Zutrauen hatte; auch fehlte mir bisher das gehörige Material zu derartigen Untersuchungen.

Ruthenhypersäure, RuO_4^9).

Ich schritt nun zur Darstellung der reinen Säure, um ihre Zusammensetzung und Eigenschaften näher kennen zu lernen; dazu wählte ich einen kürzeren Weg. 3 Gr. Ruthenium wurden mit 24 Gr. Ätzkali und 8 Gr. Salpeter in einem Silbertiegel bis zum schwachen Glühen zusammengeschmolzen, die flüssige Masse ausgegossen, in 48 Gr. Wasser gelöst und die Lösung, ohne sie zu klären, in eine tubulirte Retorte gegossen, welche nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf, weil die Flüssigkeit während der Einwirkung des Chlors etwas aufschäumt. Den Hals der Retorte verbindet man mit einer geräumigen langen Röhre, doch so, dass er ziemlich weit in die Röhre hineinreicht. Die Röhre muss in einer Blechwanne von $1\frac{1}{4}$ Fuss Länge befestigt werden, um sie in dieser mit einer Kältemischung umgeben zu können. Das Ausgangsende der Röhre wird mit einem geräumigen Ballon verbunden, in welchem sich etwas Kalilösung befindet. Den Tubulus der Retorte verbindet man mit einem Chlorentwicklungsapparate. Man hat nun weiter nichts zu thun als einen raschen Strom von Chlor durch die Lauge zu leiten, weil der Inhalt der Retorte sich so sehr erhitzt, dass die gebildete Ruthenhypersäure ohne weiteres überdestillirt. Anfangs bedeckt sich der obere Theil und der Hals der Retorte mit einem schillernden, goldgelben krystallinischen An-

9) Analog der Benennung Manganhyperoxyd.

fluge, in Form der Eisdecke gefrorener Fensterscheiben, später, wenn der Retortenhals die Temperatur von $50 - 60^\circ \text{C}$. angenommen hat, schmilzt die Krystalldecke zu goldgelben Tröpfchen, welche sich in den gleichfalls condensirten Wassertropfen nicht lösen, in die Röhre hinabrinne und dort wieder krystallinisch erstarren. Nach und nach überdeckt sich der vordere Theil der abgekühlten Röhre mit einer dichteren Schicht der gelben Krystallmasse. Die Operation neigt sich ihrem Ende, so wie sich goldgelbe Dämpfe, ein Gemenge von Chlorgas und Ruthenhypersäure in dem Ballon zeigen; wenn er sich mit ihnen gefüllt hat, nimmt man den Apparat auseinander, kratzt mit einem aus einer Glasröhre angefertigten Löffelchen die Säure aus der Röhre und spült den noch anhaftenden Rest mit Wasser heraus. Die Flüssigkeit in der Retorte enthält noch einen namhaften Antheil der Säure, welchen man durch einfache Destillation in einer stark abgekühlten Vorlage, theils als wässrige Lösung, theils in fester Form gewinnen kann. Man gewinnt auf diese Weise ungefähr die Hälfte des angewendeten Ruthens als feste Säure, zudem einen ansehnlichen Theil in wässriger Lösung, und in der Retorte bleibt noch ein Antheil als Ruthensesquioxydul zurück. Das gelbe Gas im Ballon ist, wie gesagt, ein Gemenge von Chlorgas und dem Gase der Säure; man hat sich vor der Wirkung desselben zu hüten, weil es heftiger auf die Lungen einwirkt als Chlorgas allein, auch heftiger als Osmiumsäure; auf die Augen wirkt es nicht. Daher wurde Ätzkalilauge zur Absorption dieses Gases vorgeschlagen, zugleich aber auch um das Ruthenium

daraus wieder zu gewinnen, das mit Alkohol oder Schwefelhydrogen daraus gefällt werden kann.

Bei dieser Darstellungsweise, denn eine andere kenne ich noch nicht, konnte ich nicht erwarten, ein vollkommen reines Product zu erhalten, denn die Krystallmasse war feucht und ihre Lösung reagirte auf Chlor; dessen ungeachtet schritt ich sofort zur Analyse um mich zu vergewissern, ob die flüchtige Substanz ein Oxyd oder eine Chlorverbindung sei. Es wurden Antheile der Säure in einem tarirten Stöpselglase rasch gewogen, sogleich eine mit Alkohol versetzte Kalilösung hinzugefügt, 24 Stunden lang der Ruhe überlassen und hierauf im Wasserbade stark erhitzt. Es war alles zu Ruthensesquioxydul reducirt worden. Dieses wurde gesammelt, reducirt und gewogen. In der wasserklaren metallfreien Kalilösung wurde das Chlor bestimmt.

I. 0,489 Gr. Substanz gaben 0,2598 Ruthen und 0,0028 Chlor.

II. 0,476 " " " 0,2515 " " 0,0025 "

Die Flüchtigkeit dieser Metallverbindung im Hinblick auf die Osmiumsäure gestattet wohl die Voraussetzung, dass sie wie die Osmiumsäure 4 Äquivalente Sauerstoff enthalte. Berechnet man in dieser Voraussetzung die Data der Analyse, so besteht die Substanz nach:

I. aus 0,2598 Ru 0,0028 Cl 0,160 O 0,0664 HO <hr style="width: 80%; margin-left: 0;"/> 0,489.	nach II.	0,2515 Ru 0,0025 Cl 0,154 O 0,068 HO <hr style="width: 80%; margin-left: 0;"/> 0,476.
---	----------	---

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man sogleich, dass das Chlor nur als geringe Beimengung zu einem

halben Procent, aber auch das Wasser, da es bei der Annahme von 4 Äquival. Sauerstoff nur 1½ Äquival. beträgt, ebenfalls als Beimengung darin vorkommt. Es ist also die Verbindung eine mit Chlorwasser durchtränkte Ruthenhypersäure.

Die noch übrigen Reste der Säure verwendete ich zur qualitativen Untersuchung und war gleich anfangs so glücklich, einen Weg aufzufinden, die Säure frei von Chlor und Wasser herzustellen. Wenn man sie nämlich in einem Probiergläschen mit wenigem Wasser übergiesst und dann das Probierglas in heisses Wasser taucht, so schmilzt die Säure zu einem grossen Tropfen zusammen und erstarrt krystallinisch, sowie man es in kaltes Wasser bringt. Diesen Tropfen kann man zwischen Fliesspapier vollkommen austrocknen, indem man ihn wiederholt zwischen trockenem Papier presst. So lange noch etwas Feuchtigkeit der Säure anhaftet, wird das Papier geschwärzt, wenn aber die Säure vollkommen trocken geworden ist, kann man so lange mit Papier reiben, wie man will, weder schwärzt sich dieses, noch verändert die Säure ihre gelbe Farbe; so wie man sie aber anhaucht, schwärzt sie das Papier durch Reduction, indem sie zu schwarzem Sesquioxydul reducirt wird.

Jetzt wurden 6 Gr. Ruthenium zur Darstellung der Säure für die Analyse und qualitative Prüfung verwendet, und das gewonnene feste Product auf angegebene Weise getrocknet. Eine Lösung derselben reagirte nun nicht mehr auf Chlor, was auch die Gegenwart von Wasser ausschliesst. Die Analyse wurde auf die früher angegebene Weise ausgeführt und es genügte nun die blosse Bestimmung des Metallgehalts.

I. 0,640 Gr. Säure gaben 0,392 Ruthen.
 II. 0,515 „ „ „ 0,314 „

		In 100 Theilen	
		berechnet	gefunden
52 Ru		61,90 Ru	I. 61,25 II. 60,97
32 O ₄		38,10 O	
84.		100.	

Bei einer so flüchtigen Substanz ist ein geringer Verlust ein sichererer Bürge für die angenommene Zusammensetzung, als ein ganz genaues Resultat.

Eigenschaften der Ruthenhypersäure. Gewöhnlich erhält man sie als eine feuchte, goldgelbe, krystallinische Masse, in der man einzelne, stark glänzende rhombische Prismen wahrnehmen kann. Sie ist sehr flüchtig und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Gas derselben hat eine goldgelbe Farbe, und sowohl sie als auch das Gas besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher allenfalls mit dem der salpetrigen Säure vergleichbar ist; das Gas wirkt stark irritirend auf die Lungen und erzeugt einen andauernden Husten, wirkt aber nicht reizend auf die Augen, wie die Osmiumsäure. Der Geschmack ist unbedeutend, nur zusammenziehend, keineswegs sauer, noch scharf pfefferartig kratzend wie die Osmiumsäure. Schon bei 50° C. schmilzt die Säure zu einer gelben Flüssigkeit und kommt bald darauf bei stärkerem Erhitzen zum Sieden. Den Siedepunkt habe ich noch nicht bestimmen können, doch kann er nicht viel über 100° C. liegen. Auch das specifische Gewicht habe ich aus Mangel der gehörigen Menge dieser seltenen Substanz nicht bestimmen können, es ist höher als das der Schwefelsäure, da sie in dieser unter Zersetzung untersinkt. Sehr charakteristisch ist die ungemein

leichte Reducirbarkeit dieser Säure, denn in feuchtem Zustande und in Lösung zersetzt sie sich schon nach einigen Stunden, indem sie ohne besondere Veranlassung schwarz und zu Sesquioxydul reducirt wird; daher schwärzt sie die Haut und die meisten organischen Körper. Besonders leicht wird sie von Alkohol reducirt, und es kann daher dadurch aus einer wässerigen Lösung das Ruthen sehr leicht gefällt werden. Die trockene, wasserleere Säure ist beständiger und lässt sich länger unzersetzt erhalten. Eine viel Chlor haltige wässrige Lösung erhält sich mehrere Tage unzersetzt im Dunkeln, während sie sich im Lichte, selbst dem zerstreuten Lichte, sehr rasch zersetzt. In Wasser ist die feste Säure ziemlich schwer löslich und löst sich sehr langsam auf. Diese Ruthenhypersäure, wie die mit ihr homologe Osmiumsäure scheinen mir nicht den Charakter wirklicher Säuren zu besitzen, sondern zu den Säuren in einem ähnlichen Verhältnisse zu stehen, wie die Hyperoxyde zu den basischen Oxyden. Die Berechtigung zu dieser Annahme liegt erstens in der abnormen Zusammensetzung von einem Äquival. Metall und vier Äquival. Sauerstoff; zweitens in ihrem Verhalten gegen starke Basen, welche sie nicht sättigen, sondern in Verbindung mit ihnen Sauerstoff abgeben und in niedere Oxydationsstufen, welche Metallsäuren sind, übergehen; drittens weil bisher kein wohl charakterisirtes Salz der Osmiumsäure bekannt ist. Ich habe daher den Namen Ruthensäure für die schon bekannte Verbindung RuO₃ beibehalten, in Übereinstimmung der Nomenclatur ähnlich zusammengesetzter Metallsäuren, die neue Verbindung aber habe ich, auf Grundlage meiner Ansicht über ihre Natur,

Ruthenhypersäure genannt. Eine nothwendige Folge davon ist, dass die unter dem Namen osmiger Säure militirende Verbindung OsO_3 in Osmiumsäure, die Osmiumsäure aber in Osmiumhypersäure umbenannt werde.

Wenn zu trockener Ruthenhypersäure sehr concentrirte Kalilauge hinzugefügt wird, so erhitzt sie sich sehr stark, schmilzt und ein ansehnlicher Theil verflüchtigt sich in gelben Dämpfen, wobei der Geruch der Säure besonders stark hervortritt; nach und nach löst sie sich auf, färbt sich dunkler und geht endlich in ruthensaures Kali über. Dieses Verhalten spricht ebenfalls für die Ansicht, dass diese Säure ein Analogon eines Hyperoxydes sein kann. Im Allgemeinen hat die Ruthenhypersäure grosse Ähnlichkeit mit der Osmiumsäure, von der sie sich durch Farbe, Geruch und Geschmack, besonders aber durch die leichte Reducirbarkeit für sich und mit Alkohol wesentlich unterscheidet.

Verhalten der Lösung der Ruthenhypersäure gegen Reagentien.

1) Kali. Beim Vermischen mit Kali verschwindet der Geruch der Säure nicht, nur färbt sie sich dunkler und geht nach einiger Zeit in ruthensaures Kali über. Berührt man das Gemenge von Kali und der Säure mit einem Glasstabe, welcher mit Weingeist befeuchtet ist, so geht es sogleich in orangefarbenes ruthensaures Kali über, mehr Alkohol scheidet plötzlich alles Ruthen als schwarzes Sesquioxydul aus. Die Osmiumsäurelösung verhält sich ähnlich, es wird aber die mit Kali behandelte Säure durch Alkohol viel

langsamer in das violettrothe osmigsäure Kali umgewandelt und dieses mit mehr Alkohol noch langsamer und nicht vollständig zu Osmiumoxyd (OsO_2) reducirt. Alkohol schwärzt die Osmiumsäure sehr langsam, die Ruthenhypersäure sogleich.

2) Ammoniak. Wenig von diesem Reagens färbt die Säure sogleich dunkler, mehr davon bringt eine violettrothe Färbung hervor, welche jedoch sehr schnell in eine gelbbraune umgewandelt wird, während zugleich ein ähnlich gefärbter Niederschlag gebildet wird, doch bleibt das Meiste gelöst. Die Lösung muss eine Verbindung von Ammoniak mit einer Oxydationsstufe des Ruthens, höchst wahrscheinlich mit Ruthenoxydul sein, welche möglicher Weise eine ammoniakhaltige Ruthenbase ist, wenigstens verhält sie sich wie eine solche, denn wenn man sie abdampft, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, und dann mit Salzsäure sättigt, so erhält man keines der Doppelsalze, welche von den Chlorstufen des Ruthens bekannt sind, sondern ein gelbes, in Weingeist unlösliches Salz, das mit Silberoxyd behandelt eine gelbgefärbte alkalische Flüssigkeit liefert. Die Schwierigkeit der Darstellung der Ruthenhypersäure gestattet nicht, diesen Körper, welcher jedoch dieselbe Base zu sein scheint, die ich auf einem anderen Wege erhalten habe, in gehöriger Quantität darzustellen. Die Osmiumsäure verhält sich ganz ähnlich gegen Ammoniak, sie giebt damit behandelt einen ammoniakhaltigen braunen Niederschlag und eine braune Lösung. Ersterer ist von Berzelius Osmiums Sesquioxydul-Ammoniak benannt, seine chemische Constitution aber keineswegs durch eine Analyse festgestellt worden. Die braune Lösung giebt

beim Erhitzen ebenfalls den braunen Niederschlag. Diese Verbindung verhält sich nach der Beschreibung, welche Berzelius davon giebt¹⁰⁾, wie eine ammoniakhaltige Base, denn die Lösung derselben in Säuren giebt mit Alkalien wieder einen ammoniakhaltigen Niederschlag.

3) Salzsäure. Diese zur Lösung der Säure hinzugefügt, färbt sie dunkler, ohne dass der eigenthümliche Geruch derselben verschwindet. In diesem Gemische bringt Kali keinen Niederschlag hervor. Erhitzt man aber das Gemisch, so geht es unter Entwicklung von Chlor und Verflüchtigung eines Antheils von Säure sehr rasch in eine Lösung des Ruthensesquichlorürs über, aus welcher Kali schwarzes Sesquioxidul herausfällt. Alkohol zu dem Gemische hinzugefügt, bewirkt sogleich die Bildung des Sesquichlorürs, das sich aber auch ohne Concurrenz von Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur bildet, wenn das Gemenge längere Zeit aufbewahrt wird. Osmiumsäure ist gegen Salzsäure viel beständiger und wird beim Erhitzen nicht verändert, selbst bei Zusatz von Alkohol nicht. Setzt man aber zu dem alkoholhaltigen Gemische etwas Kali, so dass sich ein Doppelsalz bilden kann, so nimmt die Flüssigkeit nach Verlauf einiger Tage die Farbe der Lösung des Kaliumosmiumchlorides an.

4) Schweflige Säure färbt anfangs die Lösung der Säure schön purpurroth, dann beim Erhitzen violettblau, wahrscheinlich indem sie zu schwefelsaurem Ruthenoxydul reducirt wird, welches dem blauen Ru-

10) Berzelius Lehrbuch der Chemie, 4te Auflage, Bd. III. p. 204.

thenchlorüre entspricht. Osmiumsäure verhält sich bekanntlich gegen SO_2 auf gleiche Weise.

5) Gerbsäure fällt die Lösung braun, vielleicht bildet sich unlösliches gerbsaures Ruthensesquioxidul. Osmiumsäure wird bekanntlich von diesem Reagens blau gefärbt.

6) Schwefelhydrogen. Leitet man HS in die Lösung der Ruthenhypersäure, so entsteht sofort ein sammetschwarzer Niederschlag und die Flüssigkeit nimmt eine rosenrothe Farbe an; bald aber wird alles Ruthen gefällt und die Lösung farblos. Der Niederschlag ist nicht das Sulphid des Ruthens (RuS_4), sondern ein Oxysulphuret, denn es ist im Stande noch viel Schwefelhydrogen aufzunehmen und zu zersetzen, allein die Zersetzung ist nicht vollständig, sondern es bleibt stets ein Antheil Oxysulphuret unzersetzt. Wenn man aus einer Lösung bereits alles Ruthen herausgefällt hat, und leitet dann noch ununterbrochen HS hinein, so muss man lange operiren, bevor die Flüssigkeit nach dem Reagens zu riechen beginnt. Lässt man diese in einem ganz von ihr gefüllten Gefässe gut verschlossen 24 Stunden stehen, so ist abermals der Geruch vollkommen verschwunden. Nur wenn die Flüssigkeit vollkommen mit HS gesättigt ist, verschwindet der Geruch nicht mehr, der Niederschlag hat dann zwar eine braune Farbe angenommen, enthält aber auch in diesem Falle weniger als 4 Äquival. Schwefel auf 1 Äquival. Metall. Je nach der Dauer der Einwirkung des HS fallen die Niederschläge ärmer oder reicher an Schwefel aus, so dass keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung gewonnen werden konnten. Ich hatte meine Hoffnung auf

die Analyse des Ruthensulphides gerichtet, sie sollte mir zur Controlle des Sauerstoffgehaltes der Säure dienen. Diese Hoffnung musste ich aufgeben.

Es ist leicht begreiflich, dass eine Sauerstoffverbindung, welche sich so leicht ohne besondere Veranlassung von selbst zersetzt, bei der Zersetzung mit HS gleichzeitig neben dem Sulphide auch Sesquioxidul bilden kann, welches sich dem Sulphide beimengt. Möglicher Weise könnte die anfängliche Zersetzung auch folgende sein: 2 Äquival. Ruthenhypersäure und 5 Äquival. HS = $\text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{H}_5\text{S}_5$ können geben: $\text{Ru}_2\text{O}_3 + 5\text{S}$ und 5HO , so dass der Niederschlag auf ein Äquival. Metall bei der Analyse $2\frac{1}{2}$ Äquival. Schwefel geben würde. Ja es könnte der Schwefelgehalt noch geringer ausfallen, wenn neben jenem Präcipitate noch Ru_2O_3 durch Selbstzersetzung, ohne Concurrrenz von HS niederfällt. Bei späterer Einwirkung wird der Schwefelgehalt durch die Zersetzung des Sesquioxiduls vermehrt, allein die Zersetzung ist nicht vollständig. Wäre diese vollständig und würde sich nicht durch Selbstzersetzung dem Präcipitate Ru_2O_3 beimengen, so müsste man zuletzt auf ein Präcipitat stossen, das scheinbar für ein normales Sulphid bei der Analyse sich ergeben könnte, denn $2\text{RuS}_4 = \text{Ru}_2\text{S}_3 + 5\text{S}$. Die Analysen dieser Schwefelverbindungen, deren ich eine grosse Anzahl gemacht habe und zu deren Darstellung ich die meiste Säure verbrauchte, wurden auf folgende Weise, wobei nur Schwefel und Metall bestimmt werden konnten, ausgeführt. Das bei gewöhnlicher Temperatur im luftfüllten Raume über SO_3 getrocknete Sulphuret wurde mit einem grossen Überschusse eines Gemenges von

kohlensaurem Natron und Salpeter geglüht, und die Schmelze in Wasser gelöst. Es hatte sich ein ansehnlicher Theil des Ruthens als ruthensaures Kali gelöst, ein anderer Theil blieb als Sesquioxidul ungelöst zurück; jener wurde durch Reduction mittelst Alkohol beim Erhitzen aus der Lösung vollständig gefällt. Alles Oxyd wurde auf einem Filter gesammelt und nach der Reduction und Reinigung vom anhaftenden Kali oder Natron als reines Metall bestimmt; aus der Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Diese Methode ist die einzig anwendbare; man hat dabei durchaus keinen Verlust an flüchtiger Ruthenhypersäure, was durch einen besonderen Versuch ermittelt wurde.

Hier folgen nun die Resultate einiger Analysen, welche mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt wurden; die beiden ersten Nummern sind die an Schwefel ärmsten Verbindungen, bei deren Darstellung kein Überschuss an HS angewendet wurde.

N ^o I.	0,598 Gr.	gaben	0,260 Gr. Ru.	und	1,215 Gr. BaO, SO ₃	
N ^o II.	0,640	»	0,283	»	»	1,342
N ^o III.	0,640	»	0,236	»	»	1,685
N ^o IV.	1,090	»	0,380	»	»	0,195
also:	I.	0,260 Ru.	und	0,167 S.	Jene Mengen Me-	0,320
	II.	0,283	»	0,185	tall erfordern aber	0,349
	III.	0,236	»	0,223	zu RuS ₄ an Schwe-	0,294
	IV.	0,380	»	0,432	fel	0,467

Man sieht hieraus, dass in den beiden ersten Verbindungen auf 1 Äq. Metall etwas mehr als 2 Äq. Schwefel kommen; in N^o III verhält sich Metall zu Schwefel wie 1 : 3 Äq., in N^o IV nähert sich schon die Verbindung dem Normalverhältnisse wie 1 : 4 Äq. Die Menge des Wassers ist sehr bedeutend, an 20%.

Auch die Eigenschaften dieser Sulphurete sprechen dafür, dass sie Oxyd beigemischt enthalten, oder Oxysulphurete sind. Sie lassen sich nämlich weder bei 100°C . im Wasserbade, noch bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuo über SO_3 trocknen. Im ersten Falle tritt ein Moment ein, wo sie plötzlich erglimmen und unter Entwicklung von SO_2 zu basisch-schwefelsaurem Ruthenoxyde verbrennen. Im anderen Falle geht das Trocknen wohl gut von Statten, allein so wie man Luft in die Glocke eintreten lässt, verglimmt das Präparat und verbrennt ebenfalls. Man kann es daher, wie gesagt, nur bei gewöhnlicher Temperatur im luftgefüllten Raume über SO_3 trocknen, nachdem man es möglichst gut durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem grössten Antheile von Feuchtigkeit befreit hat. Das trockne Sulphuret ist schon zum Theil oxydirt und enthält freie Schwefelsäure, es verbrennt ebenfalls beim Erhitzen unter Verpuffung, daher denn auch die Bestimmung des Wassergehaltes eine schwierige Aufgabe ist, um so mehr, da es weit heftiger explodirt als das Ruthenoxydhydrat.

Es war mir von grossem Interesse, auch das Osmiumsulphid auf ähnliche Weise aus der Osmiumsäure darzustellen und zu analysiren, weil auch dieses, wie Berzelius anführt, beim Erhitzen Erglimmungserscheinungen darbietet. Möglicher Weise konnte es auch ein Oxysulphuret sein, und in der That, schlägt man das Osmiumsulphid durch HS aus reiner Osmiumsäure nieder, so erhält man Verbindungen, welche ebenfalls weniger Schwefel enthalten, als die Formel OsS_4 erfordert. Es genügt hier nur ein Beispiel anzuführen: 0,5445 gr. Sulphuret gaben 0,263 gr. Os

und $0,793 \text{ BaO}, \text{SO}_3 = 0,109$ Schwefel. Die Menge des gefundenen Metalls erfordert aber bei einem Gehalte von 4 Äq. Schwefel 0,167 gr. Schwefel. Es enthielt also die analysirte Schwefelverbindung auf ein Äq. Metall nicht volle drei Äq. Schwefel. Bei der Fällung des Osmiumsulphides aus der Osmiumsäure kann man aber die Bildung des Oxysulphurets vermeiden, wenn man die Lösung mit Salzsäure vermischt und dann HS hineinleitet, weil die Salzsäure die Osmiumsäure nicht reducirt. Dieses Verfahren ist aber bei der Ruthenhypersäure nicht anwendbar, weil diese von Salzsäure zu Sesquichlorür reducirt wird. Ein auf solche Weise dargestelltes Osmiumsulphid hat die normale Zusammensetzung, denn es enthält auf 99,5 Thl. Metall 64 Thl. Schwefel.

Über die Analysirmethode dieses Sulphides hat uns Berzelius, der einzige Chemiker, welcher diesen Körper analysirt hat, nichts Näheres mitgetheilt, obgleich dieselbe, der Eigenschaften des Osmiums wegen, weitläufiger als die anderer Sulphurete ist. Ich habe dafür folgenden Weg eingeschlagen. Schwefel und Metall können nicht aus einer und derselben Portion des Sulphides, sondern müssen aus zwei gesonderten Portionen, von einer und derselben Darstellung, bestimmt werden. In der einen Portion wird der Schwefel auf eine gleiche Weise bestimmt, wie beim Rutheniumsulphuret. In der Schmelze befindet sich das meiste Osmium des Sulphides zu Osmiumsäure oxydirt, welche man ebenfalls durch Alkohol beim Erhitzen als Osmiumoxyd aus der Flüssigkeit zu entfernen sucht; aber die völlige Ausscheidung gelingt nicht so leicht, als beim Ruthenium, sondern es bleibt stets ein klei-

ner Rest Osmium in Lösung, welcher jedoch bei der Fällung der Schwefelsäure durch Barytsalze nicht hinderlich ist. Man säuert die Lösung mit Salzsäure an und bringt sie zum Sieden, wobei noch ein Antheil an Osmium als Osmiumsäure entweicht, so dass nur noch sehr wenig Osmium in der Lösung zurückbleibt. Diese giebt einen schneeweissen, osmiumfreien Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Wenn man auf andere Weise das Schwefel-osmium oxydirt, z. B. mit Königswasser, Salpetersäure oder chlorsaurem Kali, so erhält man eine Lösung, welche, mit Barytsalzen gefällt, einen gelben, osmiumhaltigen schwefelsauren Baryt liefert. Zur Bestimmung des Metalls wird eine andere Portion des Sulphids in einem Platinschiffchen durch Wasserstoff entschweifelt und der Metallrest gewogen. Da aber dieser, wie Berzelius beobachtet hat, stets noch Antheile von Schwefel enthält, so wird in diesem Metallreste die Menge des Schwefels auf die früher angegebene Weise bestimmt, und diese Menge von dem gewogenen Osmium abgezogen, giebt als Rest die Menge des reinen Metalls. Hat man bei einer Menge von Sulphuret, welche einen Gramm nicht übersteigt, eine Stunde hindurch mit Hydrogen reducirt, so enthält das Osmium gewöhnlich nicht mehr als 2% Schwefel.

Auch das Osmiumsulphid ist sehr wasserreich, säuert sich sehr stark beim Trocknen, welches ohne Gefahr bei 100° C. geschehen kann, und wird eben so wie Ruthensulphuret sehr leicht von Salpetersäure oxydirt. Im trockenen Zustande ist gewöhnlich der vierte Theil des darin vorkommenden Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt.

Vorläufige Notiz über eine ammoniakhaltige Ruthenbase.

In meinen Beiträgen hatte ich erwähnt, dass ich auf dem Wege sei, sowohl eine Ruthen- als auch eine Osmiumbase darzustellen. Die erstere habe ich bereits vor 4 Jahren erhalten, die zweite jedoch konnte ich auf die allgemeine Weise, wie ich diese Basen darstelle, bisher nicht gewinnen. Unterdess sind die Herren Genth und Gibbs¹¹⁾ so glücklich gewesen, in dem sogenannten Osmamid-Chlorammonium von Fremy die Chlorverbindung einer Osmiumbase zu erkennen, dadurch bin ich dieser Arbeit überhoben und kann an deren Stelle zur Lösung anderer schwewender Fragen über meinen Untersuchungsgegenstand schreiten. Aber ich kann nicht unterlassen, in Hinblick auf meine Ruthenbase einige Worte über diesen Gegenstand zu sagen. Da ich gerade die Fremy'sche Verbindung vorräthig hatte, so veranlasste mich die Neugier dieselbe mit Silberoxyd zu behandeln, und in der That, ich erhielt eine gelbe alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche kein freies Ammoniak enthielt, Kohlensäure aus der Luft beim Abdampfen anzog und Säuren vollständig neutralisirte. Hierbei musste das Chlor der Verbindung durch Sauerstoff vertreten werden und wenn dem so ist, so muss die Formel von Genth und Gibbs für die Chlorverbindung nicht richtig sein. Ihre Formel ist nämlich, indem sie Fremy's Analyse für richtig erklären, folgende: $2\text{NH}_3, \text{OsO}_2\text{Cl}$, welche sich ohne Zwang aus der von Fremy = $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{OsO}_2\text{NH}_2$ herleiten lässt. Bei der

11) Chemisches Centralblatt 1859, N° 9, p. 130.

Behandlung dieses Körpers mit Silberoxyd tritt zu den zwei schon vorhandenen Äquivalenten Sauerstoff noch ein drittes hinzu, und es müsste die freie Base also 3 Äq. O enthalten, was sehr unwahrscheinlich ist, denn dann wäre die Base entweder eine gepaarte Verbindung von Ammoniak mit osmiger Säure = $2\text{NH}_3, \text{OsO}_3$ oder eine gepaarte Verbindung von Ammoniak mit einem sauerstoffhaltigen Radikal des Osmiums OsO_2 , das mit einem Äq. Sauerstoff verbunden, erst zur Base wird, = $2\text{NH}_3\text{OsO}_2, \text{O}$. Beide Formeln haben gar keine Wahrscheinlichkeit für sich. Da meine Ruthenbase einer der kräftigsten alkalischen Körper ist, welche es giebt, so kann ich in ihr nur ein Äq. Sauerstoff annehmen, und da Ruthenium und Osmium fast in jeder Beziehung sich ähnlich sind, so wird auch die Osmiumbase, welche ebenfalls eine sehr kräftige Base zu sein scheint, nur ein Äq. Sauerstoff enthalten. Diese Voraussetzung ist nicht sehr gewagt, wenn man erwägt, dass bei der Analyse eines Körpers von so hohem Atomgewichte zwei Äq. Wasserstoff mehr oder weniger nicht stark in die Waage schlagen, und dass Fremy in seiner Amidverbindung möglicherweise 2 Äq. Wasserstoff zu wenig berechnet hat. Wenn diese Voraussetzung begründet sein sollte, dann rangirt sich diese Base ganz ungezwungen zu den schon bekannten Platinbasen, und diese Chlorverbindung der Osmiumbase, das Fremy'sche Salz, ist ein Analogon der Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Platinbase, welche ein Äq. Wasser, die Osmiumverbindung aber 2 Äq. Wasser enthält. Dann stellt sich die Formel der Fremy'schen Verbindung auf folgende Weise heraus: $2\text{NH}_3\text{Os}, \text{Cl} + 2\text{HO}$. Die von Reiset ist:

$2\text{NH}_3\text{Pt}, \text{Cl} + \text{HO}$. Diese Voraussetzung ist eine muthmaassliche und ich überlasse es jenen ausgezeichneten Chemikern sie zu widerlegen oder zu bewahrheiten.

Ich gehe jetzt zur Ruthenbase über. Aus dem Ruthensesquichlorür kann man auf dem von mir eingeschlagenen Wege durch's Behandeln der Chlorverbindungen der Platinmetalle mit Ammoniak, keine Base gewinnen, weil dabei fast alles Ruthen als Sesquioxid gefällt wird; dagegen lässt sich das Ammonium-Rutheniumchlorid $\text{H}_4\text{NCl}, \text{RuCl}_2$ sehr gut dazu verwenden, da Ammoniak die Lösung dieses Salzes nicht fällt. In einer solchen Lösung bringt Ammoniak überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor, sie bleibt durchsichtig und behält ihre tiefrothe Farbe; wenn man sie aber erhitzt, so nimmt sie eine hellgelbe Farbe an, wie eine mit Ammoniak behandelte Rhodiumlösung. Erst bei stärkerem Concentriren scheidet sich ein Niederschlag ab, welcher die Farbe der Fremy'schen Osmiumverbindung hat, der grösste Theil dieses Niederschlags bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst. Diese raucht man bis zur Trockene ab, zerreibt das Salz zu einem feinen Pulver und digerirt es mit Weingeist von 70% Alkoholgehalt, welcher Chlorammonium löst und die Verbindung zurückschlägt; sie muss lange und anhaltend mit Weingeist ausgewaschen werden. Die Ausbeute ist gering, weil mit dem Chlorammonium sehr viel von dieser Verbindung aufgelöst wird. Dieser isabellgelbe pulverförmig krystallinische Körper ist die Chlorverbindung der Rutheniumbase. Man kann sie in grösseren rhombischen Tafeln erhalten, wenn man das rohe Product

in ammoniakalischem Wasser auflöst und dann vorsichtig bei geringer Erwärmung abdampft.

Die Analyse hat zu folgender Formel geführt: $2\text{H}_3\text{NRu, Cl} + 3\text{HO}$. Dieses Salz hat einen salzig-zusammenziehenden Geschmack, löst sich ziemlich leicht in Wasser, ist unlöslich in Alkohol, reagirt vollkommen neutral und zersetzt sich, wenn es erhitzt wird, unter Entwicklung von Ammoniak, Chlorammonium und Wasser unter Rücklassung sehr schönen reinen metallischen Rutheniums. Es kann bis 120°C . erhitzt werden, ohne sich zu zerlegen und Wasser zu verlieren. Digerirt man die Lösung dieses Salzes mit einem Überschuss von frisch dargestelltem Silberoxyde, so bildet sich Chlorsilber und die Flüssigkeit enthält nun, ohne ihre gelbe Farbe verändert zu haben, in Lösung die Base = $2\text{H}_3\text{NRu, O}$. Sie enthält kein freies Ammoniak, reagirt sehr stark alkalisch, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an und neutralisirt Säuren. Im Vacuo über Schwefelsäure verdampft, hinterlässt sie eine etwas poröse gelbe Masse, welche aus kleinen Krystallfitterchen besteht. Sie hat keinen Geruch, aber der Geschmack ist eben so ätzend, als der des Ätzkali, ja mir schien er noch ätzender zu sein, denn beim unvorsichtigen Schmecken entstand ein so heftiger Reiz auf der Zunge, dass er in eine drei Wochen dauernde arge Mundkrankheit mit Pustelbildung ausartete. Ich hielt diese Krankheit nicht für die alleinige Folge des Reizes der Base, sondern vermuthete, dass zufällig eine Mundkrankheit hinzuge treten sei, allein als ich vor kurzem wieder, jedoch sehr vorsichtig die Base auf ihren Geschmack prüfte, trat dieselbe Krankheit fast eben so heftig, als das

erste Mal vor vier Jahren ein. Diese Base ist eben so hygroscopisch wie Ätzkali, sie wird sehr leicht feucht und zerfliesst endlich unter dunklerer Färbung. Sie zieht begierig Kohlensäure an, denn wenn sie 24 Stunden an der Luft gestanden hat und zerflossen ist, braust sie sehr stark mit Säuren auf.

Eine so starke Base wie diese kann wohl nicht mehr als ein Äq. Sauerstoff enthalten, doch konnte ich ihre chemische Constitution durch die Analyse nicht genau ermitteln, da sie schon einen Theil ihres Ammoniaks beim Abdampfen verloren zu haben schien, denn die Analyse gab auf ein Äq. Metall etwas weniger als 2 Äq. Ammoniak. Es ist nicht ganz leicht mit dieser Base zu Stande zu kommen, der geringen Ausbeute wegen, die man erhält. Schon ist es schwierig das rothe Rutheniumsalz in gehöriger Quantität darzustellen, noch schwieriger aus diesem die Chlorverbindung der Base. Das aus 2 Pfund Osmium-Iridium gewonnene Ruthenium reichte kaum hin, einige Gramme jener Verbindung zu erhalten. Ich habe daher alle meine Rutheniumpräparate zerstört, um so viel Material zu gewinnen, einige Sauerstoffsalze und die reine Base nochmals darstellen und analysiren zu können. Aus der Zusammensetzung der Sauerstoffsalze erst wird man mit Bestimmtheit ermitteln können, ob die Base ein oder mehrere Äquivalente Sauerstoff enthält. Der nächste Aufsatz wird die nähere Untersuchung dieser merkwürdigen Base zum Gegenstande haben.