

XX. *Entdeckung eines neuen Metalls;*
von Prof. Claus in Kasan.

(Aus dem *Bulletin phys. math. de l'acad. de St. Petersb. T. III*
 p. 311. Ein Schreiben an Hrn. Acad. Hefs.)

Endlich, nach zweijähriger ununterbrochener Arbeit, ist es mir gelungen, das von mir schon früher angekündigte neue Metall in reinem Zustande darzustellen, und auf eine einfache Weise aus den Platinrückständen zu ziehen. Ich eile Sie davon in Kenntniß zu setzen, indem ich Ihnen zugleich einige Angaben über seine merkwürdigen Eigenschaften mittheile. Das Metall habe ich bisher nur als ein schwarzgraues Pulver darstellen können, das bedeutend leichter als das Iridium ist. Es gehört zu der interessanten Gruppe der Platinmetalle, und seine Chloride und Doppelchloride sind denen des Iridiums sehr ähnlich. Die Aehnlichkeit des Kalium-Iridiumchlorids mit dem entsprechenden Salze des neuen Metalles ist so groß, daß Berzelius, dem ich eine Probe davon schickte, mir in einem Briefe erklärte, daß es ein Iridiumsalz sey; allein acht Tage später erhielt ich abermals ein Schreiben von ihm, in welchem er seine frühere Ansicht zurücknimmt, und es für das Salz eines ihm unbekanntem Metalls hält. Das Metall hat aber so bestimmte und eigenthümliche Charaktere, daß man keinen Zweifel über seine Eigenthümlichkeit hegen kann. Sein höchstes Chlorid hat nämlich eine schön pomeranzengelbe Farbe, und giebt, mit Ammoniak aus seiner wässrigen Lösung gefällt, ein schwarzes Oxyd als Niederschlag; während die Lösungen der Chloride der übrigen Platinmetalle durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht gefällt werden. Die Lösung dieses Chlorids wird erst nach längerer Einwirkung von H_2S afficirt,

cirt, es fällt ein anfangs braunes, später schwarz werdendes Schwefelmetall heraus und die Flüssigkeit färbt sich prachtvoll lasurblau. Diese Erscheinung ist davon abhängig, daß das H_2S das Chlorid unter Abscheidung von etwas Schwefelmetall in ein blaues Chlorür überführt, das von H_2S fast gar nicht zersetzt wird. Thut man in die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung des pomeranzenfarbigen Chlorids eine Zinkstange, so fällt nach einiger Zeit ein schwarzes Metallpulver heraus und die Flüssigkeit färbt sich dunkel indigoblau; später wird alles Metall gefällt und die Lösung wird farblos.

Das Metall sowohl als alle seine Verbindungen gehen, mit vielem Salpeter stark geglüht, eine schwarzgrüne Masse, welche sich in destillirtem Wasser zu einer schön pomeranzenfarbenen Flüssigkeit auflöst. Diese Lösung des metallsauren Kalis färbt organische Gegenstände schwarz und zersetzt sich durch Hinzuthun organischer Substanzen, z. B. Alkohol, durch Wirkung von Säuren u. s. w., wobei ein sammet schwarzes Oxydkali herausfällt. Dieses letztere löst sich beim Sieden mit Salzsäure vollkommen zu einer Lösung des pomeranzenfarbenen Chlorids auf. Das Chlorid ist ungemein leicht zersetzbar, besonders in der wässrigen Lösung; unter Verlust von Chlor färbt es sich dunkelbraun, fast schwarz, manchmal kirschroth, und läßt ein schwarzes, unlösliches Pulver fallen. In diesem zersetzten Zustande hat es eine ganz ungläubliche tingirende Kraft, so daß ein Paar Milligramme des Chlorids im Stande sind, ein halbes Pfund Wasser fast undurchsichtig zu machen. Fällt man das Chlorid mit Ammoniak, löst hierauf den schwarzen Niederschlag in Salzsäure und raucht bis zur Trockne ab, so erhält man einen schmutzigrünen Rückstand, der, in vielem Wasser gelöst, eine undurchsichtige, schwarze, in's kirschroth spielende Flüssigkeit giebt, welche beim Abdampfen, mit etwas Salpetersäure versetzt, die schönsten Farbenspiele zeigt, — sie wird erst violett, lasur-

blau, roth, gelb, und zuletzt, beim Abrauchen bis zur Trockne, grün. Diese letzte Eigenschaft theilt das Salz mit der des Iridiumssequichlorürs. Die übrigen Eigenschaften aber, das Verhalten zum Salpeter und Schwefelhydrogen, sind so charakteristisch, daß die Eigenthümlichkeit dieses Metalls sogleich in die Augen springt. Die Verbindungsfähigkeit des Metalls mit Alkalien ist so groß, daß es sich beim Schmelzen mit Aetzkali darin vollständig auflöst, und mit Wasser vermischt eine pomeranzengelbe Flüssigkeit giebt, welche ebenfalls metallsaures Kali ist. Daher kommt es auch, daß man das Metall nicht auf die Weise reduciren kann, wie die übrigen Platinmetalle aus ihren Chloriden, indem man sie mit Natron mischt und stark glüht. Vermischt man Kalium oder Metallchlorid mit Natron und glüht, so löst sich der größte Theil der Masse mit pomeranzerothrer Farbe in Wasser auf.

Ich will dieses Metall *Ruthenium* nennen, weil es in geringer Menge in dem von Osann erwähnten weissen Körper vorkommt, der größtentheils aus Kiesel-, Titansäure, Eisenoxyd und Zirkonerde besteht, und von Osann für ein eigenthümliches Metalloxyd, das er Rutheniumoxyd nannte, gehalten wurde. Die Entdeckung des neuen Metalls ist Osann daher entgangen, weil er sein rohes Rutheniumoxyd zu wiederholten Malen mit Salzsäure auszog, diesen Auszug aber nicht untersuchte, sondern den unlöslichen Rückstand für das neue Oxyd hielt. Bei meinen Arbeiten mit dem Platinrückstande habe ich auch das Osann'sche Ruthenium erhalten, begab mit allen den Eigenschaften, welche dieser Chemiker von ihm angeht. Aus diesem Oxyde habe ich mit Salzsäure eine namhafte Menge meines Rutheniumoxyds mit etwas Eisenoxyd ausgezogen.

Nachdem ich bei kleineren Proben mich mit den Eigenschaften des Metalles bekannt gemacht hatte, war es mir leicht, dasselbe aus dem Platinrückstande darzustel-

len. Bevor ich jedoch mit dem Ruthenium genauer vertraut geworden war, hatte ich meinen ganzen Vorrath von Platinrückstand zur Aufschliessung einer einmaligen Schmelzung mit Salpeter unterworfen (das Aufschliessen mit Chlor im Grofsen war mir doch zu umständlich und zu sehr zeitraubend). Aus der geschmolzenen Masse stellte ich mir, auf eine eigenthümliche Weise, die verschiedenen Verbindungen der darin enthaltenen Platinmetalle dar, und erhielt dabei aus 15 Pfund Rückstand an 4 Unzen Osmiummetall. Bei dieser Arbeit habe ich schon früher als Frémy das osmigsaurer Kali aufgefunden, doch auf einem anderen Wege als er dargestellt. Es ist ein sehr schönes Salz, in regelmässigen Octaëdern krystallisirend, von schwarzer, granatrother oder rosenrother Farbe. Die Farbe ist abhängig von der gröfseren oder geringeren Schnelligkeit ihrer Bildung. Haben sie Zeit sich aus einer nicht zu gesättigten Lösung, bei langsamem Erkalten, zu regelmässigen grofsen Krystallen zu gestalten, so sind sie schwarz, mit granatrother Farbe in den Kanten durchscheinend; schiefen sie schnell aus einer gesättigten Lösung an, so sind sie granatrot, und befördert man das Ausscheiden des Salzes durch Umrühren, so werden die Krystalle pulverförmig und haben eine rosenrothe Farbe. Zu Pulver gerieben, ist das Salz fast weifs; es ist $KO + OsO^3 + Aq^2$. Es löst sich nun langsam in Wasser mit der Farbe des mangansaurer Kalis. Beim Abdampfen zersetzt sich die Lösung theilweise, es entweicht freie Osmiumsäure, OsO^4 , es fällt schwarzes Osmiumoxyd, $OsO^2 + Aq$, heraus, die Flüssigkeit wird stark alkalisch und ein Theil des Salzes krystallisirt unzersetzt heraus. Diese Zersetzung kann verhindert werden, wenn man zur Lösung des Salzes viel freies Kali setzt. Säuren zersetzen die Auflösung des Salzes sogleich zu Osmiumoxyd und Osmiumsäure; aus $2(OsO^3)$ wird $OsO^2 + OsO^4$. Auch dieses Factum habe ich früher als Frémy beobachtet. Das Oxyd hat die merk-

würdige Eigenschaft, beim Erhitzen in einer Glasröhre unter geringer Verpuffung in Osmiummetall und Osmiumsäure zu zerfallen; aus $2(\text{Os O}^2)$ entstehen $\text{Os} + \text{Os O}^3$. Ueberhaupt habe ich die ganze Reihe der Osmiumverbindungen dargestellt. Osmigsaures Baryt, $\text{Ba O} + \text{Os O}^3 + \text{Aq}$, bildet sich in schönen schwarzen, diamantglänzenden Krystallen, wenn man die Auflösung der Osmiumsäure mit einem Ueberschufs von Barytwasser vermischt. Die gelbe Flüssigkeit setzt nach vier Wochen das Salz ab. Ich stellte mir ferner aus diesen Auszügen der ersten Schmelzung mit Salpeter eine bedeutende Menge Iridiumsalse dar; unter andern bekam ich an 3 Unzen eines Iridiumsalses, das sehr abweichende Eigenschaften hatte, das ich aber doch für Iridium hielt, und dem andern Kalium-Iridiumchloride zufügte. Damals war ich noch nicht genau genug mit den Eigenschaften der Rutheniumsalse bekannt; jetzt weiß ich, daß es Kalium-Rutheniumchlorid war. Es blieb mir nun nichts mehr übrig, als aus dem einmal mit Salpeter geglühten, mit Wasser und Säuren ausgezogenen Rückstande, den ich zur weiteren Bearbeitung bei Seite gestellt hatte, zu versuchen Ruthenium darzustellen. Ich war so glücklich aus diesem schon ziemlich erschöpften Rückstande nahe anderthalb Unzen Kalium-Rutheniumchlorid auf folgende Weise zu gewinnen. Ich vermischte gleiche Theile Rückstand mit Salpeter und glühte in einem hessischen Tiegel zwei Stunden hindurch bei Weißglühhitze. Die geglühte Masse wurde noch glühendheiß mit einem eisernen Spatel herausgenommen und nach dem Erkalten zu einem gröblichen Pulver zerrieben. Dieses zieht man mit *destillirtem* Wasser aus, indem man es damit stehen läßt, bis es sich klärt; hierauf decantirt man die vollkommen klare Flüssigkeit, welche eine schöne dunkelgelbe Farbe hat. Das Ausziehen wird so lange fortgesetzt, bis nichts mehr ausgezogen wird. Filtriren kann man die Flüssigkeit nicht, weil sie sich durch die Einwirkung des Filters zer-

setzt und diesen verstopft. Sie enthält rutheniumsaurer, chromsaurer oder kieselsaurer Kali, keine Spur von Rhodium und Iridium, nur eine unbedeutende Spur von osmiumsaurer Kali. Man versetzt die Lösung vorsichtig mit Salpetersäure, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwindet; hierbei fällt Rutheniumoxydkali und etwas Kieselsäure als sammetschwarzes Pulver heraus, während chromsaurer Kali gelöst bleibt. Nach dem Auswaschen löst man das Rutheniumoxydkali in Salzsäure, dampft die Lösung so lange ab, bis die Kieselsäure gallertartig gerinnt, verdünnt dann mit Wasser und filtrirt. Man kann zu besserer Abscheidung der Kieselsäure nicht bis zur Trockne abrauchen, weil das Rutheniumchlorid dabei in ein unlösliches Chlorür zersetzt wird. Die filtrirte, schön pomeranzengelbe Lösung engt man zu einem sehr geringen Volumen ein und vermischt sie mit einer concentrirten Auflösung von Chlorkalium, wobei sich das Salz $KaCl^2 + RuCl^3$ in braunrothen Krystallen abscheidet. Aus der von den Krystallen abgesehnen Flüssigkeit gewinnt man beim Abdampfen noch viel Salz. Durch Umkrystallisiren kann man das Salz noch mehr reinigen.

Ich werde mir nun die Freiheit nehmen Ihnen nächstens Proben von meinen Präparaten zuzusenden, mit der ergebensten Bitte, einige Versuche mit ihnen anzustellen.

XXI. *Analyse des in Salpeter-Salzsäure unauflöslichen Rückstands des uralischen Platins (neue Bearbeitung); von G. Osann.*

Durch Seine Excellenz den Generallieutenant v. Tschefkin, Chef des Bergcorps zu St. Petersburg, sind mir zur Fortsetzung meiner früher zu Dorpat veranstalteten Un-