ANNALEN

DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1828, ACHTES STÜCK.

- I. *Versuche über die mit dem Platin vorkommenden Metalle, und über das Verfahren zur Zerlegung der natürlichen Platinlegirungen oder Platinerze; von J. J. Berzelius.*

(Schluss).

4. Osmium.

Dieses Metall ist nur von Tennant und von Vauquelin *) untersucht worden, und zwar gleichzeitig mit dem Iridium, seinem Begleiter. Die ungewöhnliche Eigenschaft des Osmiums, ein flüchtiges und in Wasser lösliches Oxyd zu geben, hat die Aufmerksamkeit so sehr auf sich gezogen gehabt, daß seine übrigen Eigenschaften gänzlich übersehen oder wenigstens nicht aufgesucht worden sind. Gewiß würde man aus dem, was man bisher über das Osmium weiß, nicht vermuthet haben, daß dasselbe dem Iridium so ungemein ähnlich ist, wie das Folgende ergeben wird.

Darstellung des Osmiums. Ich habe diesen Gegenstand schon beim Iridium berührt, und gesagt, daß, wenn man die mit Alkali gebrannte Masse mit Salzsäure und vieler Salpetersäure destillirt, Osmiumoxyd übergeht. Die Wirkung der Salpetersäure besteht hierbei darin, daß sie

*) *Ann. de chim. LXXXIX, p. 225.*

Annal. d. Physik. B. 89. St. 4. J. 1828. St. 8.

die Chlordoppelsalze des Osmiums zerstört, und dieß geschieht um so vollständiger, je weniger Salzsäure hinzugesetzt worden ist. Um das Osmiumoxyd rein zu erhalten, muß man die Destillation fast ganz ohne Sieden betreiben, und das Osmiumoxyd fortnehmen, wenn ein Fünftel oder ein Viertel der Flüssigkeit übergegangen ist. Was später kommt, wenn die Säure concentrirter wird, ist mit übergegangenem Chloriridium verunreinigt.

Nachdem man auf diese Weise eine Auflösung des Osmiumoxyds erhalten hat, bleibt noch übrig, das Metall aus ihr abzuscheiden. Vauquelin schreibt vor, dasselbe mit Zink zu fällen, nachdem man die Flüssigkeit mit so viel Salzsäure versetzt hat, daß sich dieses unter Gasentwicklung in derselben löst; allein diese Methode hat den Nachtheil, daß man destillirtes Zink anwenden muß, und daß überdies viel Oxyd mit dem Wasserstoffgase fortgeht.

Ich habe versucht, das Osmium, sowohl aus ammoniakalischen als aus sauren Lösungen, durch Kupfer zu fällen; allein dieß geht äußerst langsam. Das Kupfer wird weiß, gleichsam versilbert, ohne daß sich etwas Osmium ausscheidet.

Am besten geschieht die Fällung durch Quecksilber, nachdem man so viel Salzsäure hinzugesetzt hat, daß sich dasselbe mit dem Chlor verbinden kann; ohne diese Vorsichtsmaßregel erhält man aber nur ein Gemenge von Quecksilberoxydul und Osmiumoxydul oder vielleicht Osmiumoxyd. Man sollte vermuthen, daß sich dieß Gemenge mit Wasserstoffgas reduciren und dabei das Quecksilber abdestilliren liefse; allein bevor die Masse auf die zur Reduction erforderliche Temperatur gelangt, ist ein nicht unbedeutender Theil des flüchtigen Oxyds mit dem Wasserstoffgase fortgegangen. Wenn man dagegen Salzsäure hinzusetzt, so geschieht es, daß nicht alles Osmium ausgefällt wird, sondern eine mehrentheils farbige Salzmasse in der Auflösung zurückbleibt. Diese kann man

zwar durch eine längere Digestion mit Quecksilber zerlegen und so das Osmium ausfällen; allein es geht doch sehr langsam. Statt dessen kann man die Säure mit Ammoniak sättigen, die Flüssigkeit zur Trockne verdunsten, und die Masse in einer Retorte erhitzen. Dabei wird das Osmiumsalz vom Ammoniak zersetzt, und das etwa darin enthaltene Quecksilber wird mit dem Salmiak in Form eines Doppelsalzes verflüchtigt.

Der durch das Quecksilber hervorgebrachte Niederschlag besteht aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverförmigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem laufendem Quecksilber, welches ganz wenig Osmium enthält. Man kann ihn entweder in einer Retorte destilliren, oder, was ich bequemer gefunden habe, in eine aus einer Barometerröhre geblasene Kugel legen, und während man diese erhitzt, Wasserstoffgas darüber leiten. Die Dämpfe des Quecksilbers und seines Chlorürs folgen dem Wasserstoffgase, während das Osmium zurückbleibt, in Form eines porösen, schwarzen Pulvers, welches zwar nicht metallisch aussieht, beim Daraufdrücken aber einen metallischen Strich annimmt.

Das Osmium hat selten einen recht lebhaften Metallglanz, welcher ihm jedoch in compactem Zustand zukommt. In einem solchen Zustande erhält man es, wenn man das flüchtige Osmiumoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas verdunstet und das Gemenge durch ein Rohr leitet, welches auf die Länge eines Zolls glühend gehalten wird. Es findet dann eine Verbrennungserscheinung statt, und das Osmium setzt sich aus dem Gase ab, wobei es einen compacten Ring in dem Rohre bildet, welcher nach dem Erkalten ungefähr denselben Glanz wie das Osmium-Iridium besitzt.

In diesem Zustand fand ich das specifische Gewicht des Osmiums ≈ 10 . Ich habe es nur in runden Zahlen bestimmt, da ich nur eine geringe Menge von Osmium zuan Wägen besafs, und folglich die Decimalzahlen doch

nicht mit einiger Genauigkeit erhalten konnte. So wie das Osmium bei der Reduction mit Quecksilber zurückbleibt, ist sein specifisches Gewicht nicht völlig ≈ 7 .

Das Osmium löst sich in gewöhnlicher Salpetersäure langsam auf, und bei der Destillation gehen beide über. Leichter läßt es sich in Königswasser auflösen, doch wahrscheinlich nur vermöge der größeren Concentration der Säure, da dabei keine Chlorverbindung gebildet wird; am leichtesten geschieht es in rauchender Salpetersäure, besonders mit Beihülfe der Wärme. Es besitzt, was auch schon bekannt ist, wie die Kohle, der Kiesel und mehrere andere Körper, die Eigenschaft, daß es, nachdem es einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen ist, sich nicht mehr in Säuren auflöst.

In einer erhöhten Temperatur oxydirt es sich leicht. Im fein zertheilten Zustande läßt es sich entzünden, und brennt während es sich dabei im Glühen erhält. In compacteren Zustande geschieht dieß nicht; vielmehr hört es auf sich zu oxydiren, so wie es aus dem Feuer genommen wird. Man hat angegeben, daß es sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft leicht oxydire; dieß ist aber ganz unrichtig, denn man kann noch bei $+100^{\circ}$ C. Sauerstoffgas über dasselbe leiten, ohne daß das Gas einen Geruch annimmt.

Atomengewicht des Osmiums.

Dieses habe ich ganz auf dieselbe Weise, wie bei den vorhergehenden Metallen bestimmt. Das Osmium giebt nämlich ein Kalium-Chloridsalz, dessen Bereitung und Eigenschaften ich weiter unten beschreiben werde, und dieses habe ich, nachdem es durch gelindes Glühen in Chlorgas getrocknet worden, durch Wasserstoffgas reducirt.

1,3165 Grm. dieses Salzes verloren durch Einwirkung des Wasserstoffgases 0,3805 Grm. an Chlor. Aus der rückständigen Masse wurde das Salz aufgelöst, das

Metall ausgewaschen, und die Salzlösung in einem gewogenen Platintiegel verdunstet. Sie gab 0,401 Grm., bis nahe zum Glühen erhitzten, Chlorkaliums. Der Metallgehalt kann direct nicht scharf bestimmt werden, aber man erhält ihn, wenn man das Gewicht des Salzes von dem der reducirten Masse abzieht. Er betrug 0,535 Grm.

Durch Berechnung findet man, dafs 0,401 Grm. Chlorkalium enthalten 0,19034 Grm. Chlor, von welcher Quantität das Doppelte, 0,38068, sehr nahe der gleich ist, welche beim Versuche fortging. In diesem Salze enthält also das Osmiumchlorid doppelt so viel Chlor als das Chlorkalium, und man kann annehmen, dafs dieses Salz aus $\text{KCl}^2 + \text{OsCl}^4$ besteht, um so mehr, als es, wie das entsprechende Iridium- und Platinsalz, in wasserfreien regulären Octaëdern anschiefst. Berechnet man das Atomengewicht nach dem Kaliumsalz, so ergiebt es sich $=1244,18$, und, nach dem Chlorgehalt, $=1244,24$; das Mittel von beiden ist $=1244,21$. Diefs Metall hat also sehr nahe dasselbe Atomengewicht wie das Iridium und Osmium, mit denen es auch isomorph zu seyn scheint.

Chlorosmium.

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Chlorgas über Osmium leitet, so findet zwischen beiden keine sichtbare Einwirkung statt. Erhitzt man aber das Metall, so wird im ersten Augenblick ein schön dunkelgrünes Sublimat, welches Osmiumchlorür ist, gebildet, und wenn man das Gas in gröfserer Menge hinüberströmen läfst, so entsteht zugleich ein rothes pulverförmiges Sublimat, welches das Chlorid ist. Ich habe diesen Versuch mit einem Glasrohre angestellt, aus welchem hinter einander mehrere Kugeln geblasen waren. In der ersten lag das Osmium, welches mit einer Weingeistlampe erhitzt wurde, und aus der letzten wurde das Gas in kaustisches Ammoniak geleitet, um das Chlorid zurückzuhalten, welches dem Ueberschufs des Gases gefolgt war. Bei Fortsetzung des Versuches

sieht man, daß das Chlorür sich sehr nahe am Osmium absetzt, während ein gelber Rauch dem Gase folgt und weiterhin niederfällt, wo es einen dunkel zinnoberrothen, pulverförmigen Ueberzug bildet.

Wenn man den Versuch mit einem nicht über Chlorcalcium gegangenen Chlorgase anstellt, und besonders, wenn die Flüssigkeit in dem Entwicklungsgefäße warm wird und viel Wasser mit dem Chlorgase übergeht, so fängt das zuvor dunkelrothe Mehl an gelb zu werden, und einen durchsichtigen Ueberzug auf dem Glase zu bilden. Allmählig bilden sich darin Krystalle, deren Menge und Gröfse mit erhöhter Feuchtigkeit des Gases zunimmt. Als ich nach beendigtem Versuch die Röhre öffnete, um das Chlorgas herauszulassen, nahmen diese Krystalle sichtlich zu, so daß, als ich es so ein Paar Stunden hatte stehen lassen, das Ganze krystallisirt war.

Das Chlorür schien nicht angeschossen zu seyn, allein diefs schien nur so wegen der Dicke der Schicht, denn als ich zu dem Ende des Rohrs hineinsah, fand ich, daß die Innenseite desselben ganz mit grünen Krystallnadeln bedeckt war, welche von da in das Innere des Rohres reichten. Weiterhin war das Glas mit einer sternförmigen Vegetation von gelben Krystallen bedeckt, zwischen denen breitere citronengelbe Blätter angeschossen waren. Diese Krystalle waren so leicht schmelzbar, daß sie durch die Wärme der Hand flüssig wurden. Noch näher an dem Ende, zu welchem das Gas herausging, und wo die Oeffnung eng war und die Luft langsamer einzutrat, hatten sich dunkel zinnoberrothe Krystallvegetationen gebildet, welche bei Erwärmung in der Hand nicht flüssig wurden.

Daß die grünen und rothen Krystalle Chlorür und Chlorid mit Krystallwasser waren, leidet keinen Zweifel; woraus aber die gelben Krystalle bestanden, habe ich nicht ausgemacht. Sie waren entweder Sesquichlorür oder Chlorid mit mehr Krystallwasser. Ich halte das Letztere

für das Wahrscheinlichste, theils wegen der reinen gelben Farbe, theils wegen der Leichtschmelzbarkeit.

Das Verhalten dieser Verbindungen zum Wasser ist sehr merkwürdig. Ich schnitt die letzte Kugel ab, welche nur Chlorid enthielt, und setzte zu diesem etwas Wasser. Das Chlorid löste sich bald darin auf, mit citrongelber Farbe, die sich in's Grüne zog. Als ich noch ein wenig Wasser hinzusetzte, wurde sie schön grün, und nun roch die Flüssigkeit zugleich nach dem flüchtigen Oxyd. In einigen Augenblicken wurde die Flüssigkeit dunkel und undurchsichtig, und darauf setzte sie ein bläuliches, flockiges, leichtes Coagulum von metallischem Osmium ab, und das Chlorid war in flüchtiges Oxyd, Metall und Salzsäure zerfallen. Daraus geht hervor, daß das flüchtige Oxyd mehr als *zwei* Atomen Sauerstoff enthält.

Ich behandelte nun das Chlortür auf gleiche Weise, aber es fand sich, daß sich neben ihm in derselben Kugel viel von den gelben, leicht schmelzbaren Krystallen abgesetzt hatten. In sehr wenig Wasser löste sich das Chlorür zu einer schön grünen Flüssigkeit, die, durch einen Tropfen Wasser mehr, bald undurchsichtig wurde. Als ich eine kleine Portion davon mit mehr Wasser versetzte, zeigte sich, daß das Chlortür dadurch auf gleiche Weise wie das Chlorid zersetzt wurde. Ich goß die concentrirte Flüssigkeit in eine Flasche. Sie schien undurchsichtig zu seyn; aber an den Rändern konnte man sehen, daß sie eine gelbbraune oder grüne Farbe besaß.

Ich löste nun etwas Chlorkalium in derselben auf und verdunstete sie, wodurch, ohne daß sich der Geruch des flüchtigen Oxyds gezeigt hätte, eine verworren angeschossene Salzmasse mit Chlorkalium in Ueberschuß erhalten wurde. Es glückte das Doppelsalz geschwinder als das Chlorkalium aufzulösen; die Lösung wurde von demselben abgegossen und einer freiwilligen Verdunstung überlassen. Aufser Krystallen von Chlorkalium wurden

dabei hellbraune prismatische Krystalle des Doppelsalzes erhalten. In der Vermuthung, daß dieses Salz ein Sesquichlorür-Doppelsalz sey, wollte ich das Chlorkalium mit Weingeist ausziehen; allein als die Flüssigkeit eine Stunde lang gestanden hatte, war das Osmium in derselben reducirt, und als die vom Alkohol nicht gelösten braunen Krystalle mit Wasser übergossen wurden, lösten sie sich mit braungelber Farbe. Diese Lösung schwärzte die Haut und trübte sich nach einer Weile in Folge von reducirtem Osmium. Die Eigenschaft des Doppelsalzes, reducirtes Osmium abzusetzen, habe ich nicht bei den auf andere Weisen bereiteten gefunden. Es roch dabei nicht nach flüchtigem Oxyd.

Das Osmium hat Doppelsalze vom Chlorid, wahrscheinlich vom Sesquichlorür und Chlorür, und endlich aller Vermuthung nach auch vom Sesquichlorid.

Doppelsalz des Chlorids mit Chlorkalium. Dieß erhält man, wenn man gepülvertes metallisches Osmium mit einer gleichen Gewichtsmenge Chlorkalium gut mischt, und bis zum anfangenden Glühen in Chlorgas erhitzt. Es geht dabei ein wenig Metall mit dem Chlorgase fort, welches man daher, um nichts zu verlieren, in Ammoniak auffangen muß *). Das Chlor wird langsam absorbirt, und man erhält ein rothes ungeschmolzenes Pulver von einer etwas dunkleren Farbe, als die der Mennige. Es ist in Wasser, welches Salze enthält, trüglöslich, und man kann daher das überschüssige Chlorkalium mit etwas kaltem Wasser ausziehen. Es löst sich in kaltem Wasser mit rein citronengelber Farbe auf. In siedendheißem Wasser löst es sich in größerer Menge. Die Lösung ist

*) Ich kann hiebei die Beobachtung nicht übergehen, daß, als ich, unbekannt mit diesem durch das Chlorgas herbeigeführten Verlust, zur Vermeidung des unangenehmen Chlorgeruchs, dieses Gas in trocknes Kalkhydrat leitete, dasselbe nach beendigter Operation sehr nach dem flüchtigen Oxyde roch, welches sich auf Kosten des Sauerstoffs der Kalkerde gebildet hatte.

dunkelgelb und zieht sich in's Grüne, aber nicht in's Rothe. Bei freiwilliger Verdunstung schiefen aus derselben dunkelbraune, glänzende, octaëdrische Krystalle an. Tröpfelt man in Alkohol eine gesättigte Lösung dieses Salzes, so fällt es als ein krystallinisches Pulver von zinnoberrother Farbe nieder. Die weingeistige Flüssigkeit bleibt gelb. Tränkt man ein Stück Papier mit der wässrigen Lösung, und läßt es einige Zeit im Sonnenschein liegen, so entsteht eine Reduction, und das Papier nimmt eine blaue Farbe an, die nicht ausgewaschen werden kann. Erhitzt man dieses Salz für sich, so erträgt es ein gelindes Glühen, ohne sich zu zersetzen. Bei einer Hitze aber, bei welcher Glas erweicht, wird Chlor abgeschieden und ein wenig Chlorür sublimirt, und das rückständige Salz enthält ein Gemenge von Chlorkalium und weißem metallisch glänzenden Osmium.

Wenn man dieses Salz mit mehr Osmium vermischt, bis zum vollen Glühen, wobei eine anfangende Zersetzung stattfindet, erhitzt, und nach dem Erkalten in Wasser löst, so ist die Lösung grüner wie zuvor, und beim Abdunsten derselben efflorescirt, nachdem sich anfangs Chlorid-Doppelsalz abgesetzt hat, zuletzt eine kleine Portion Chlorür-Doppelsalz, so dafs also hier kein Sesquichlorür-Doppelsalz, wie beim Iridium, gebildet wird. Von schwefliger Säure wird dieses Salz nicht zersetzt, auch nicht wenn man das Gemenge bis zum Sieden erhitzt. Wenn man dagegen das Salz in Salpetersäure auflöst, und die Flüssigkeit destillirt, geht das flüchtige Oxyd über und das Alkali bleibt als Salpeter, gemengt mit Chlorkalium, zurück.

Ob es *Sesquichlorür-Doppelsalze* gebe, kann ich nicht mit völliger Sicherheit entscheiden. Dafs das Kalium-Chloridsalz beim Schmelzen mit metallischem Osmium ein Gemenge giebt, woraus Chlorid- und Chlorür-Doppelsalze für sich anschiefsen, scheint dagegen zu sprechen; allein ich bin unschlüssig, für was ich das, schon beim

Chlorosmium erwähnte, braune, prismatische Salz halten soll. Auch nehmen die Osmiumsalze zuweilen eine braune, in's Purpurrothe fallende, Farbe an, welche weder dem Chlorid noch dem Chlorür angehört.

Als ich z. B. eine concentrirte Auflösung des Osmiumoxyds mit Salzsäure mengte und mit Quecksilber reducirte, bis der Geruch des Oxydes ganz verschwunden war, blieb eine gelbbraune Flüssigkeit zurück. Diese wurde nun filtrirt und unter einer, mit Luft erfüllten und am Boden Schwefelsäure enthaltenden, Glocke zur Trockne verdunstet. Sie gab einen glänzenden, purpurfarbenen Firniss, der keine Zeichen von Krystallisation lieferte, an der Luft erweichte, sich sowohl in Wasser als Alkohol mit brauner Farbe löste, metallisch schneckte, die Haut schwärzte, und mit Alkali erst ohne Trübung braun oder purpurfarben wurde, und dann bei gelinder Digestion ein schwarzes Oxyd absetzte, während die Farbe der Flüssigkeit heller wurde.

Eine andere Portion von Osmiumoxyd-Lösung wurde erstlich mit kaustischem Kali, und sodann mit Salzsäure und Quecksilber versetzt, und die Flüssigkeit, nachdem der Geruch des flüchtigen Oxyds verschwunden war, filtrirt und abgedunstet. Sie gab, mit Chlorkalium vermischt, ein braunes, in Weingeist wenig lösliches Doppelsalz, welches von dem Chlorür-Doppelsalze verschieden war, und also dem vorhergehenden Salze zu gleichen schien, mit dem Unterschiede, daß es Sesquichlorür mit Chlorkalium verbunden enthielt, während jenes eine Verbindung von Sesquichlorür mit Quecksilberchlorid war.

Wenn von dem mit Osmiumchlorid gemengten und in Ammoniakgas aufgefangenen Chlorgase das überschüssige Ammoniak abgedunstet wird, so erhält man eine gelbbraune Auflösung, die ganz den Iridium-Sesquichlorürsalzen gleicht. Trocknet man sie ein, so ist der Salmiak braun. Sublimirt man den Salmiak in einem bedeckten

Gefäße, so bleibt, wenn die Hitze nicht zu lange fortgesetzt wird, ein grünliches Salz zurück, welches Chlorür-Doppelsalz ist.

Wenn das Kalium-Osmium-Chloridsalz mit Ammoniak vermischt und abgedunstet wird, so erhält man nicht, wie beim Iridium, eine blaue, sondern eine dunkelbraune Auflösung, ganz der eines Sesquichlorür-Doppelsalzes von diesem Metalle gleich. Alle diese Thatfachen sprechen für das Daseyn des Osmium-Sesquichlorürsalzes, obgleich man nur erst durch die Analyse eines solchen auf bestimmte Weise abgeschiedenen Salzes darüber zur Gewissheit gelangen kann.

Die *Chlorürdoppelsalze* gleichen denen des Iridiums. Das Kaliumsalz erhält man, wenn man eine Auflösung des Kalium-Osmium-Chlorids in Wasser mit Alkohol vermischt, das gefällte Salz durch Filtriren absondert, und die gelbe Flüssigkeit destillirt, oder auch lange dem Sonnenlichte aussetzt. Während der Destillation schlägt sich viel Osmium nieder, welches, nachdem die Flüssigkeit concentrirt geworden, durch's Filtrum abgesondert wird. Ueberläßt man sie nun dem freiwilligen Verdunsten, so efflorescirt das Salz an den Kanten des Gefäßes. Reguläre Krystalle habe ich nicht erhalten können. Es löst sich weit träger im Weingeist als im Wasser.

Wenn das Kalium-Chloridsalz in kaustischem Ammoniak gelöst wird, so bleibt ein dunkelgrünes Pulver ungelöst, welches von gleicher Natur zu seyn scheint, wie das, welches man bei der Behandlung des Iridiumsalzes mit Ammoniak erhält. Wenn man die braune Lösung verdunstet, und den Rückstand, bis zur anfangenden Sublimation des Salniaks, gelinde erhitzt, so bleibt das Chlorürdoppelsalz, gemengt mit Chlorkalium, zurück.

Dafs man das Ammonium-Osmium-Chlorür erhält, wenn man das mit überschüssigem Chlor gemengte Chlorid in Ammoniak auffängt, die Flüssigkeit eintrocknet,

und vom Rückstand den überschüssigen Salmiak bei gelinder Hitze in einem Destillationsgefäße absublimirt, habe ich schon zuvor gesagt.

Sesquichloridsalz. Das Osmium giebt auch rothe Verbindungen von ganz unverkennbarer Aehnlichkeit mit den Sesquichloridsalzen des Iridiums. Diese haben sich bei meinen Operationen oft gebildet, ohne daß ich eigentlich weiß, wie sie vorzugsweise entstehen. Die größte Menge eines solchen Salzes habe ich erhalten, wenn ich ein Gemenge von Iridium und Osmium in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzte, und das überschüssige Gas in eine verdünnte Ammoniakflüssigkeit leitete, welche dadurch endlich ganz mit demselben gesättigt wurde. Diese ammoniakalische Flüssigkeit wurde, einige Tage darauf mit einem Ueberschuß von Salzsäure und mit ein wenig Quecksilber vermischt, unter öfterem Umschütteln 48 Stunden lang stehen gelassen, und, als der Geruch nach Osmiumoxyd verschwunden war, filtrirt. Die Flüssigkeit war bräunlich purpurfarben. Als sie zur Trockne verdunstet wurde, hinterließ sie ein dunkelbraunes Salz, als eine etwas efflorescirte Masse.

Dieses Salz löste sich in Alkohol mit einer prächtig rothen, in's Purpurne spielende Farbe, die völlig eben so schön und intensiv wie die des mangansauren Kali's war. Der Alkohol ließ ein Salz ungelöst, welches, gut ausgewaschen, sich in Wasser mit dunkel purpurbrauner Farbe auflöste. Diese beiden Salze waren gänzlich frei von Quecksilber, und stellten Doppelsalze mit Chlorammonium dar. Das erste halte ich für Sesquichlorid, und das letzte für Sesquichlorür.

Das Sesquichlorid zersetzt sich nicht, wenn man den Alkohol abdestillirt. Ueberläßt man die Lösung dem freiwilligen Verdunsten, so giebt sie eine braune, verworren und efflorescenzartig krystallisirende Masse, welche sich in Wasser löst, mit tiefer, bis zur Undurchsichtigkeit dunkler, rother Farbe, welche bei Verdünnung in schöne Nüan-

cen von Purpurroth und Rosenroth übergeht. Bei trockner Destillation giebt es Salmiak und reducirtes Osmium. Es wird in seiner Farbe durch Alkalien nicht verändert; wenn man es aber mit überschüssigem Alkali digerirt, so erleidet es von dem freigewordenen Ammoniak eine Einwirkung, und es scheinen niedere Oxydationsstufen zu entstehen.

Was ich bis jetzt über das Verhalten des Chlorosmiums zum Chlorkalium und Chlorammonium angeführt habe, zeigt eine große Uebereinstimmung zwischen den Verbindungen des Osmiums und denen des Iridiums. Da beide Metalle auch isomorph zu seyn scheinen, so entstehen dadurch auch krystallisirte Verbindungen von den Doppelsalzen beider, in welchen die Osmiumsalze der Einwirkung der Salpetersäure und des Sauerstoffs weit stärker widerstehen, als für sich allein. Bevor ich dieß Verhalten des Osmium ausgemittelt hatte, schien es, als wäre, unter gewissen Umständen, das eine Metall in das andere verwandelt worden. Wenn ich nämlich das Iridium mit Chlorkalium fällte und aus diesem Salze abschied, roch es beim Glühen nach Osmium; wenn ich dagegen das Salz mit kohlensaurem Kali zersetzte, entwickelte sich Osmiumoxyd, und wenn ich das gasförmige Osmiumoxyd in Ammoniak auffing, und dabei eine farbige Verbindung in der Flüssigkeit blieb, so schien es, als rührte dieß vom Iridium her.

Ob es ein dem flüchtigen Oxyde entsprechendes Chlorosmium giebt, ist mir nicht bekannt. Soviel ist gewiß, daß dieses Oxyd bei Vermischung mit Salzsäure und Chlorkalium kein Doppelsalz giebt, sondern beim Verdunsten davon geht.

Oxyde des Osmiums.

Das Osmium giebt eine größere Anzahl von Oxyden, als irgend ein anderes; denn es hat deren bestimmt drei, bestehend aus einem Atome des Metalls mit 1, 2

und 4 Atomen Sauerstoff, und sehr wahrscheinlich hat es noch *zwei*, deren Isolirung mir aber nicht geglückt ist, bestehend aus 3 Atomen Sauerstoff mit 1 und 2 Atomen Metall. Außerdem giebt es, wie das Iridium, eine Verbindung von zwei Oxyden.

a) Das *Oxydul*. Diefes erhält man, wenn man das Doppelchlorür von Kalium und Osmium mit kaustischem Kali vermischt. Die Flüssigkeit trübt sich nicht sogleich, aber nach ein Paar Stunden hat es ein dunkelgrünes, fast schwarzes Hydrat vom Oxydul abgesetzt. Das überschüssig zugesetzte Kali hält eine Portion davon mit schmutzig grüngelber Farbe gelöst. Das gefällte Oxydul enthält Kali, welches sich durch Wasser nicht fortwaschen läßt. Es löst sich langsam, aber vollständig in Säuren, mit einer schwarzgrünen Farbe, wie die von Iridiumsalzen. Auch von Salpetersäure wird es in der Kälte mit grüner Farbe gelöst, und wenn die Säure damit gesättigt worden ist, trocknet die Lösung zu einem grünen durchsichtigen Firnifs ein. Die gesättigte Verbindung mit Schwefelsäure wird beim Eintrocknen dunkel braungrün, fast schwarz. Die Phosphorsäure giebt eine schwerlösliche Verbindung von gleicher Farbe. Von Salzsäure wird es mit der dunkel grünbraunen Farbe des Chlorür-Doppelsalzes aufgelöst. Erhitzt man das Oxydul bis zu anfangendem Glühen, so giebt es Wasser, aber keine Spur von dem flüchtigen Oxyde, wenn die Luft ausgeschlossen ist. Mit brennbaren Körpern detonirt es.

b) Das *Sesquioxydul*. Das Daseyn desselben scheint dadurch bewiesen zu seyn, daß das Osmium ein blaues Oxyd hat, welches ganz dem blauen Iridiumoxyde gleicht, und also wahrscheinlich eine Verbindung von Oxydul und Sesquioxydul ist. Ich habe das letztere aber nicht isoliren können, weder auf trocknen noch auf nassem Wege. Wenn die Salze, von welchen ich zuvor angenommen habe, daß sie das Sesquichlorür enthalten, mit Ausschluss des ammoniakhaltigen Salzes, mit kaustischem Kali ver-

mischt werden, so werden die Auflösungen schöner purpurbraun als zuvor. Digerirt man das Gemenge, so fällt zuletzt ein schwarzes Oxyd nieder, und die Lösung wird rosenroth, wie die Lösung der Sesquichloridsalze. Der Niederschlag ist Oxydulhydrat. Meiner Meinung nach enthalten die rothen Lösungen ein Oxyd mit 3 Atomen Sauerstoff, das Sesquioxyd, proportional dem Sesquichloride.

c) Das *Oxyd*. Man erhält dasselbe, wenn man eine gesättigte Lösung des Kalium-Chloridsalzes mit etwas kohlensaurem Natron vermischt. Im ersten Augenblick scheint die Flüssigkeit keine Veränderung erlitten zu haben, aber nach einer Weile wird sie trübe und schwarz, und es scheidet sich Oxydhydrat aus, das allmählig zu Boden sinkt. Setzt man zu viel kohlensaures Natron hinzu, so erhält man eine dunkelbraune, undurchsichtige Flüssigkeit, welche zwar das meiste Oxyd fallen läßt, aber noch vieles aufgelöst behält, und erst nach einer langen Zeit allmählig absetzt. Erhitzt man sie bis zum anfangenden Kochen, so fällt das Oxyd nieder, und die Flüssigkeit wird farblos. Auf ein Filtrum gebracht, ist das Oxyd schwarz; es enthält Kali, welches sich nicht mit Wasser ausziehen läßt, welches man aber mit verdünnter Salzsäure fortnehmen kann, ohne dafs das Oxyd von ihr aufgelöst wird.

Die durchgegangene alkalische Flüssigkeit ist schwach gelb, wird aber noch gelber, wenn man sie mit Salzsäure sättigt, es zeigt sich dabei kein Geruch von dem flüchtigen Oxyd, zum Beweise, dafs hier keine Zersetzung in eine niedere, sich fällende, Oxydationsstufe und eine höhere, in der Flüssigkeit bleibende, stattgefunden hat.

Wenn man das Oxyd im Wasserbade trocknet, und alsdann in einem Strom von Kohlensäuregas erhitzt, so giebt es Wasser und darauf etwas flüchtiges Oxyd; aber das Oxyd, welches nach Erhitzung bis zum Glühen übrig bleibt, ist nicht, wie ich anfänglich glaubte, Sesquioxydul,

sondern Oxyd, denn es zeigt bei der Reduction mit Wasserstoffgas durchaus die Zusammensetzung des Oxydes.

Als ich ein Gemenge von Kalium-Osmium-Chlorid und wasserfreiem kohlensauren Natron erhitzte, erhielt ich ebenfalls ein wenig von dem flüchtigen Oxyd, welches dem Kohlensäuregase folgte, und in Ammoniak aufgefangen wurde. Die Masse wurde nicht bis zum Glühen erhitzt, sondern nur bis zum Aufhören der Gasentwicklung; als sie darauf mit Wasser und Salzsäure ausgelaugt wurde, gab sie nur Oxyd. Das mit Salzsäure gesättigte Ammoniak wurde, nachdem die Kohlensäure fortgegangen war, in einem Augenblick rosenroth.

Das auf die zuvor angeführten Weisen erhaltene Osmiumoxyd löst sich nicht in Säuren auf. Salzsäure färbt sich, nach langer Einwirkung, nur gelb davon. Dessen ungeachtet kann sich das Oxyd mit den Säuren zu Salzen verbinden; es giebt eine eigene Classe von Sauerstoffsalzen, welche man *Osmiumoxydsalze* nennen kann. Den Beweis darüber werde ich bei der Beschreibung des Schwefelosmiums geben.

d) Das *Bioxyd*. So will ich einstweilen das flüchtige Oxyd nennen, weil es doppelt so viel Sauerstoff als das Oxyd enthält, und weil der Name Sesquioxyd demjenigen Oxyde gegeben werden kann, welches, wie wir gesehen, muthmaßlich vorhanden ist, und anderthalb Mal so viel Sauerstoff als das Oxyd enthält, oder aus Os besteht.

Das Bioxyd wird gebildet, wenn man das Osmium verbrennt, oder wenn man seine Oxyde oder Chlor-Doppelsalze mit Salpetersäure in der Wärme behandelt. Es besitzt, wie bekannt, einen sehr unangenehmen Geruch, ist ätzend, greift die Lungen an, reizt zum Husten, bewirkt eine langwierige Schleimabsonderung, und erregt im Auge, selbst wenn seine Dämpfe es auch in einem sehr vertheilten Zustande treffen, einen brennenden Schmerz. Man erhält es am besten isolirt und rein, wenn man Osmium
in

in einer kleinen Glaskugel bis zum Glühen erhitzt und Sauerstoffgas darüber leitet. Das Osmium verbrennt, und das Oxyd setzt sich eine Strecke davon in dem Glasrohre oder dem Gefäße ab. Wenn der Gasstrom nicht gar zu stark geht, so verdunsten mit dem Gase nur 2 bis 3 Proc des Oxyds, welche überdißs in kaustischem Kali aufgefangen werden können. Das Oxyd setzt sich in weissen glänzenden Krystallen ab; ein anderer Theil sammelt sich in flüssiger Gestalt, und gesteht zu einer krystallinischen Masse. Ich habe es mehrmals ganz farblos erhalten. Einige Male hatte der geschmolzene und erstarrte Theil einen Stich in's Gelbe, wovon aber die Ursache mir unbekannt ist.

Die Auflösung des Bioxyds in Wasser ist farblos, aber die von dem gelblichen zieht sich etwas in's Gelbe. Es löst sich sehr langsam in Wasser; man kann es darin schmelzen, ohne dafs das Wasser es eher, als nach einer langen Weile löst. Es löst sich farblos und leicht in Alkohol und Aether, wird aber von diesen Flüssigkeiten reducirt, so dafs, nach 24 Stunden, alles Metall herausgefällt ist. Alkohol und Aether, zu der wäßrigen Lösung des Oxyds gesetzt, fällen nichts und reduciren auch nichts; allein Talg, fette Oele und dergleichen Stoffe wirken reducierend auf das Oxyd; denn wenn man den Pfropfen zu der Flasche, worin man das Oxyd bewahrt, mit Talg bestreicht, so wird er innerhalb ein Paar Stunden geschwärzt.

Seinen Kochpunkt und die Tension seiner Dämpfe zu untersuchen, habe ich nicht Gelegenheit gehabt. Es verdunstet in Wasserstoffgas, ohne reducirt zu werden; wenn man aber das Gemenge durch äufere Erhitzung in einem Punkt entzündet, so bilden sich Wasser und Osmium, ohne dafs sich jedoch die Verbrennung weiter fortpflanzt oder eine Explosion einstellt, wie ich schon bei der Bereitung des Osmiums gezeigi habe.

Von Schwefelwasserstoffgas wird es ohne äufere

Wärme zerlegt; allein es erwärmt sich dabei, wird flüsig und verflüchtigt sich, so daß das Gefäß sich auf allen Seiten mit Schwefelosmium auskleidet. Ich hatte gehofft auf diese Weise die sublimirten Krystalle des Oxyds, unter Beibehaltung ihrer Form, in Schwefelosmium zu verwandeln, welches sodann bequem zu analysiren gewesen wäre; allein die Hervorbringung dieser Epigenie wollte nicht glücken.

Ungeachtet der Geruch dieses Oxydes ein höchst empfindliches Reagenz auf die Gegenwart des Osmiums ist, so hat man doch ein noch empfindlicheres und bequemerer in der Wirkung des gasförmigen Oxydes auf die Weingeistflamme. Legt man auch nur ein ganz kleines Körnchen Osmium auf ein Platinblech nahe an den Rand, und bringt diesen in die Weingeistflamme, so daß das Osmium erhitzt wird, ein Theil der Flamme jedoch ungehindert an dem Rande in die Höhe steigt, so wird die Flamme daselbst auf einmal leuchtend, gleich als wenn man reines ölbildendes Gas verbrennte. Die Ursache hievon ist leicht einzusehen. Das Oxyd oxydirt nämlich den Wasserstoff, und dadurch werden in der Flamme gemeinschaftlich Kohle und Osmium in starrer Form ausgeschieden, die nun daselbst glühen und leuchten. Dieselbe Wirkung übt das Chlorgas aus gleichen oder ähnlichen Ursachen auf die Weingeistflamme aus, wenn es gegen dieselbe geleitet wird. Das Leuchten der Flamme hält übrigens so lange an, als noch etwas Osmium vorhanden ist.

Hat man statt des Osmium ein Iridium, welches Spuren von Osmium enthält, und erhitzt es auf dieselbe Weise, so sieht man deutlich, wie die Flamme auf einen Augenblick leuchtend wird, obgleich nicht so auffallend, wie beim reinen Osmium; auch hört das Leuchten bald auf, nicht weil alles Osmium schon fortgegangen ist, sondern deshalb, weil beide sich zu einer feuerfesten Verbindung oxydiren, welche keiner höheren Oxydation fähig

ist. Schiebt man nun das Platinblech so weit in die Flamme, daß das Metall in deren inneren nicht mehr brennenden Theil gelangt, so wird dasselbe reducirt. Dann entzündet es sich wieder am Rande der äußeren Flamme, glüht einen Augenblick, und macht die Flamme leuchtend; darauf kann man es wieder zum Weißglühen erhitzen, ohne daß der Osmium-Geruch entsteht oder ohne daß es sonst verändert wird. Nach einer neuen Reduction stellt sich dieselbe Erscheinung wieder ein, und sie ist selbst noch ganz deutlich, wenn man bei Erhitzung des reducirten Metalls die Bildung des Osmiumoxyds nicht mehr durch den Geruch mit Deutlichkeit wahrnehmen kann. Auf diese Weise habe ich noch Osmium in einem Iridium gefunden, welches zuerst mit Sauerstoff behandelt, darauf reducirt, und nun in Chlorür verwandelt worden war. Bei beiden Operationen ging Osmium fort. Darauf wurde das Chlorür in einer Porcellanretorte geglüht, so lange als noch Chlorgas fortging; auch hiebei hatte sich mit dem Chlor noch eine Spur von Osmium nebst Iridium verflüchtigt, und dessen ungeachtet gab das reducirte Iridium bei Erhitzung in der Weingeistflamme noch eine Spur von Osmium zu erkennen. Man sieht hieraus, mit welcher Festigkeit diese Metalle zusammenhalten, und wie schwer es ist, ein von Osmium ganz freies Iridium zu erhalten.

Die Zusammensetzung dieses Oxyds ist leicht mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Ich glühte das Osmium, um es zu trocknen, in Wasserstoffgas, und trieb darauf dieses aus, als das Metall noch warm war. Das Osmium wurde nun gewogen und in eine Glasröhre gelegt, an welcher zwei Kugeln in einem kleinen Abstände ausgeblasen waren. Das eine, dem Osmium am nächsten befindliche Ende wurde mit einer kleinen Retorte verbunden, die geschmolzenes chloresaures Kali enthielt, welches schon früher einmal zur Bereitung von Sauerstoffgas angewandt worden war, also weder Wasser noch

einen brennbaren Stoff enthielt. Das andere Ende wurde in ein gewogenes und mit Stücken von befeuchtem kaustischem Kali gefülltes Rohr geleitet, mit welchem das im Sauerstoffgas verdunstete Oxyd aufgefangen werden sollte.

0,278 Grm. Osmium, welche mit Hinterlassung von 0,003 Grm. osmiumhaltigem Iridium verbrannt wurden, gaben in der leeren Kugel 0,36 Grm. Osmiumoxyd, und in dem Rohre mit Alkali 0,005 Grm. Osmiumoxyd, so vollständig condensirt, daß die gefärbten Stücke des Alkali's nur eine Länge von einer Viertellinie hinter dem Korke einnahmen und das herausgehende Sauerstoffgas geruchlos war.

0,275 Grm. Metall hatten also 0,365 Grm. Oxyd gegeben oder 0,090 Grm. Sauerstoff aufgenommen. 1244 Theile Metall hätten danach 407 Th. Sauerstoff aufgenommen. Die Abweichung von 400 oder dem Gewichte von 4 Atomen Sauerstoff, fällt bei diesem Versuche, der mit so kleinen Mengen angestellt werden mußte (denn mein ganzer Vorrath von Osmium betrug noch nicht 2 Grm.) auf so geringe Gewichtstheile, daß sie unmöglich mit Sicherheit bestimmt werden kann.

Ich hatte erwartet, daß dieses Oxyd entweder aus einem Atome Radical und 3 Atomen Sauerstoff, oder aus 2 Atomen Radical und 5 Atomen Sauerstoff bestehen würde; allein das angeführte analytische Resultat ist so entscheidend, daß kein Zweifel wegen seiner Richtigkeit entstehen kann. Es hätte nur dadurch ein Fehler entstehen können, daß Kohlensäure oder Wasser in dem Rohre mit kaustischem Kali absorbirt worden wäre; da aber die ganze Absorption hier nur 5 Milligramm betrug, so konnte folglich dadurch kein merklicher Fehler herbeigeführt werden.

Ein Oxyd, bestehend aus 4 Atomen Sauerstoff und einem Atome eines unorganischen Radicals, ist eine nach den bisherigen Erfahrungen eine sehr ungewöhnliche Zusam-

mensetzung. Das Ungewöhnliche hierin verschwindet aber, wenn man das Atomengewicht auf die Hälfte reducirt, d. h. annimmt, daß das Osmiumoxydul, gleich dem Kupferoxydul, aus 2 Atomen Metall und *einem* Atome Sauerstoff bestehe, wonach das Osmiumbioxyd dem Kupfersuperoxyd, und die rosenrothen Salze des Iridiums und Osmiums genau den rothen Rhodiumsalzen entsprechen würden. Dagegen scheint sich indess der Einwurf machen zu lassen, daß das Osmium, Iridium, Platin und Palladium zu einer und derselben Reihe von isomorphen Körpern gehören, daß, nach Dulong's und Petit's Versuchen über das Verhältniß zwischen der specifischen Wärme und den Atomengewichten, das Atomengewicht des Platins beibehalten werden muß, um gleiches Resultat mit den übrigen untersuchten Metallen zu bekommen, und daß das Sesquioxydul des Iridiums, dessen Daseyn außer allem Zweifel gesetzt ist, dann aus 4 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff bestehen würde, was zwischen unorganischen Körpern ein wenigstens eben so ungewöhnliches Verhältniß wäre, wie das von einem Atome Radical und 4 Atomen Sauerstoff. Dieser Punkt muß folglich bis weiteres unentschieden bleiben.

Blaues Osmiumoxyd. Tennant hat gefunden, daß eine Lösung des flüchtigen Oxyds bei Vermischung mit einer Lösung des Galläpfel-Gerbstoffs blau wird; und bei andern Versuchen sieht man gleichfalls eine geringe Menge eines blauen Sublimats entstehen. Diese Erscheinungen rühren von der Bildung eines blauen Oxyds her, das an Farbe völlig dem blauen Oxyde des Iridiums gleicht, und wahrscheinlich auch dessen Zusammensetzung besitzt. Ich habe angeführt, daß es muthmaßlich aus Oxydul und Sesquioxydul besteht, obgleich das letztere beim Osmium nicht auf eine entscheidende Art hat dargestellt werden können. Es ist bekannt, daß man diese Oxyde auch als aus Oxydul und Oxyd bestehend ansehen kann, und daß folglich die Verbindung, welche beim Iridium aus

Oxydul und Sesquioxydul besteht, beim Osmium, wenn es kein Sesquioxydul hat, ohne Aenderung in der procentischen Zusammensetzung, aus Oxydul und Oxyd bestehen kann *).

Wenn eine Auflösung des Osmiumoxyds in Wasser mit schwefliger Säure vermischt wird, so ändert sie bald ihre Farbe. Durch eine geringe Menge von der Säure wird sie gelb oder klar brandgelb, wahrscheinlich vermöge der Bildung von schwefelsaurem Oxyd; durch eine größere Menge wird sie braun gefärbt, gleich als wenn sich schwefelsaures Sesquioxydul gebildet hätte. Ein noch größerer Zusatz von der Säure färbt die Lösung grün, und ein Ueberschuß endlich macht sie tief blau, wie eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure. Auch wenn sogleich ein Ueberschuß von schwefliger Säure hinzugesetzt wird, geht die Lösung diese Nüancen hindurch, aber ziemlich rasch. Wünscht man, daß die Farbe der Lösung auf einem gewissen Punkt stehen bleiben soll, so muß man die schweflige Säure in kleinen Portionen hinzusetzen, und jedesmal ein Paar Stunden warten, damit die Säure Zeit habe sie zu oxydiren.

Die blaue Flüssigkeit enthält kein flüchtiges Oxyd und kann daher abgedunstet werden. Dabei verfliegt der Ueberschuß von schwefliger Säure, und es bleibt ein blaues schwefelsaures Salz zurück, welches zu einer gesprungenen, aber doch weichen Masse eintrocknet, die etwas vom Kupferglanz besitzt. Nach gänzlicher Eintrocknung löst sie sich nicht mehr vollständig in Wasser, sondern dieses zieht nur eine sehr saure blaue Flüssigkeit aus. Der Rückstand kann ausgewaschen werden; das Ausgewaschene besitzt aber die Eigenschaft, daß es, wenn es im feuchten Zustand an der Luft liegen bleibt, dem Wasser, womit man es auswäscht, auf eine Weile wieder eine blaue Farbe ertheilt. Im noch feuchten Zustande

*) Bekanntlich geben Verbindungen wie $\dot{R} + \ddot{R}$ und $2\dot{R} + \ddot{R}$ dasselbe Verhältniß zwischen Sauerstoff und Metall.

bildet die Masse elastische Schuppen, welche das Wasser lange zurückhalten, und beim Trocknen stark zusammenschrumpfen, wobei sie glänzend werden, und dieselbe Farbe annehmen, die der Indigo durch Reiben mit einem polirten Körper erhält. Vor der Eintrocknung ist das blaue Salz, mit Beibehaltung seiner Farbe, sowohl in kohlensauren als kaustischen Alkalien löslich. Aus dieser Lösung wird es zum größten Theil durch Salzsäure gefällt. Die übrigbleibende saure Lösung ist braun.

Wenn man das trockne blaue schwefelsaure Salz für sich in einem Destillationsgefäße erhitzt und die Producte in Ammoniak auffängt; so geht zuerst Wasser fort, dann kommt flüchtiges Oxyd, welches sich in dem Ammoniak mit dunkelgelber Farbe löst; hierauf entweicht neben dem flüchtigen Oxyd ein blaues Sublimat in reichlicher Menge, von dem viel in das Ammoniak übergeht, und endlich bleibt, nach vollem Glühen, Osmium von blauweißem Metallglanz zurück, welches die Form der eingelegten Stücke behalten hat. Die erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit ist purpurbraun, wird beim Verdunsten dunkelbraun, und giebt nach dem Verdunsten eine eben so gefärbte Salzmasse, welche ein schwefelsaures Sesquioxydul zu seyn scheint. Versetzt man sie vor dem Verdunsten mit kohlensaurem Natron, so bekommt man nach Verjagung des Ammoniaks eine dunkelblaue Lösung, die eingetrocknet einen in Wasser wieder löslichen Rückstand giebt.

Wenn das blaue schwefelsaure Salz in Wasserstoffgas erhitzt wird, so giebt es zuletzt ein blaues Sublimat, wasserhaltige Schwefelsäure, Wasser und Schwefelwasserstoff, während geschwefeltes Osmium, wenn gleich vielleicht nicht ganz mit Schwefel gesättigt, zurückbleibt.

Wenn man die saure blaue Flüssigkeit mit Eisen und so vieler Salz- oder Schwefelsäure, als zur reichlichen Wasserstoffgasentwicklung erforderlich ist, versetzt, so wird Osmium reducirt; aber die Farbe der Flüssig-

keit ist hernach dunkelgrüner, als die einer Eisenlösung, und das gefällte Osmium giebt, nachdem es ausgewaschen ist, bei Erhitzung in Wasserstoffgas, Wasser, ein wenig blauen Sublimats und Schwefelwasserstoffgas, zum Beweise, dafs es weder recht metallisch noch frei von Schwefelsäure war. Sogar das blaue Oxyd, welches man erhält, wenn man die Schwefelsäure in dem blauen Salze mit kohlensaurem Natron übersättigt, giebt, nachdem es gut ausgewaschen ist, Schwefelwasserstoffgas bei Reduction mit Wasserstoffgas.

Wenn Osmium, welches eine geringe Menge Schwefel enthält, in Sauerstoffgas erhitzt wird, so bekommt man, aufser dem weissen Oxyde, ein blaues Sublimat, welches weit weniger flüchtig als das Bioxyd und fast unlöslich in Wasser ist. Diefs ist schwefelsaures blaues Osmiumoxyd. Wenn fein gepülvertes Osmium-Iridium mit saurem schwefelsaurem Kali in einem Destillationsgefäfse geglüht wird, so erhält man dasselbe blaue Sublimat; aber dießmal enthält es so viel Säure, dafs es sich in Wasser löst.

Schwefelosmium.

Aus dem oben Angeführten hat man gesehen, welche besondere Verwandtschaft das Osmiumoxyd zur Schwefelsäure besitzt; eine eben so bestimmte und grofse Verwandtschaft hat das Metall zum Schwefel. Alle Auflösungen desselben, vom Bioxyde an bis zu den Chlorürdoppelsalzen, werden durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die rosenrothen Lösungen werden indefs schwerer als die andern zersetzt, denn das Schwefelwasserstoffgas kann lange hindurchströmen, ehe sich ein Niederschlag zeigt; wenn man aber die Flüssigkeit, nachdem sie mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, in eine Flasche verschleift und stehen läfst, so fällt endlich Schwefelosmium mit braungelber Farbe nieder. Wenn

das rothe Salz mit mehreren andern Salzen gemischt, und die Flüssigkeit sehr verdünnt ist, kann sie indeß, nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoffgas, mehrere Wochen lang stehen, ohne daß sie ihre rothe Farbe verliert. Das Schwefelwasserstoffgas läßt sich von ihr abdunsten, und das Salz durch Eintrocknung erhalten.

Die Auflösung des Bioxydes wird durch Schwefelwasserstoffgas sogleich vollständig und mit schwarzer, in's Braune neigender Farbe gefällt; allein der Niederschlag setzt sich nicht eher zu Boden, als bis man eine freie Säure hinzusetzt. Die Chlor-Doppelsalze, mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, geben gelbbraune, dunkle Niederschläge, welche sich in Wasser etwas und mit gelber oder rothgelber Farbe, die ganz der des Schwefeliridiums gleicht, lösen. Diese Niederschläge können also niemals völlig ausgefällt werden. Das Schwefelosmium löst sich, wie das Schwefeliridium, beim Verdunsten auf, wenn die Flüssigkeit freie Salpetersäure enthält. Trocknes Schwefelosmium ist in kaustischen und kohlensauen Alkalien ganz unlöslich, und in feuchtem Zustande ist es in ihnen nicht löslicher, als im Wasser.

Wenn der durch Zersetzung des flüchtigen Oxyds erhaltene Niederschlag getrocknet, und in einem luftleeren Destillationsgefäße erhitzt wird; so geht Schwefel fort, und bei einer gewissen Temperatur zeigt der Rückstand eine Feuererscheinung, wobei er decrepitirt, und grau und metallglänzend wird, ohne daß die Barometerprobe eine Aenderung dabei erleidet. Wenn das, vom überschüssigen Schwefel durch gelindes Glühen befreite Osmium in Wasserstoffgas erhitzt wird, so geht Schwefelwasserstoffgas fort und es wird Osmium reducirt, aber sehr langsam. Das Osmium steht genau auf der Gränze zwischen einem noch reducirbaren Metall und einem, dem der Wasserstoff den Schwefel nicht mehr entzieht. Noch nachdem man es 3 bis 4 Stunden lang in Wasserstoffgas gelinde geglüht hat, zeigt das fortgehende Gas eine

Spur von Schwefelwasserstoffgas auf einem, mit Bleizuckerlösung getränktem Papier.

Ich reducirte eine sehr kleine Quantität von Schwefelosmium, das im luftleeren Raum geglüht worden war, mit Wasserstoffgas, und als sich sein Gewicht in der letzten halben Stunde beim Wiegen nicht merklich verändert fand, hielt ich es für reducirt. 0,144 Grm. hatten 0,041 Grm. Schwefel verloren und 0,103 Metall zurückgelassen. Diefs beweist also, daß das Osmium im Glühen mehr als zwei Atome Schwefel zurückhalten kann, da das Resultat, so nahe als man nur erwarten kann, einer Verbindung von 2 Atomen Radical und 5 Atomen Schwefel, oder der Formel: $\text{OsS}^2 + \text{OsS}^3$ entspricht; denn $103 : 41 = 1244 : 495$, und $2\frac{1}{2}$ Atom Schwefel wiegen 502,90.

Das auf nassem Wege gefällte Schwefelosmium löst sich eben so leicht wie das Schwefeliridium in Salpetersäure auf. Ist das Schwefelmetall im Ueberschusse da, so bildet sich eine dunkle braungrüne Flüssigkeit, welche schwefelsaures, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, Osmiumoxydul enthält, weder durch kaustische noch kohlensaure Alkalien gefällt wird, und mit diesen zu einer efflorescirenden grünbraunen Masse eintrocknet, die an der Luft trocken bleibt. Mit Ammoniak gesättigt, zeigt sie dieselben Erscheinungen; wenn man aber die trockne Masse destillirt, so gehen Ammoniak, schwefelsaures Ammoniak und Wasser fort, und Schwefelosmium bleibt mit grauem Metallglanz zurück.

Behandelt man das Schwefelosmium mit Salpetersäure in Ueberschuß, und destillirt die Flüssigkeit, so enthält das Destillat flüchtiges Oxyd, und in der Retorte bleibt eine dunkle gelbbraune, syropdicke Masse, welche schwefelsaures Osmiumoxyd ist. Diefs löst sich in Wasser mit brandgelber Farbe, die der einer Auflösung des Platins in Königswasser gleicht. Die Lösung schmeckt zusammenziehend, weder sauer noch metallisch, röthet aber

Lackmuspapier stark. Sie wird von Alkalien gefällt, von schwelliger Säure etwas gebleicht, aber nicht blau gefärbt, und von Chlorbaryum, wie das schwefelsaure Platinoxid und Iridiumoxyd, mit gelber Farbe niedergeschlagen. Dieses Verhalten zeigt also, daß es eine Classe von Sauerstoffsalzen giebt, welche man Osmiumoxydsalze nennen kann.

Die von mir angestellten Versuche geben sicherlich andere Begriffe vom Osmium, als man bisher von demselben gehabt hat; aber dennoch darf man sie nur als die ersten Umrisse zur Geschichte dieses und der übrigen Begleiter des Platins ansehen, einer Geschichte, deren Ausarbeitung eben so mühsam als langwierig ist.

5. Methode, die Platinerze zu zerlegen, und Zerlegung einiger derselben.

Zuvörderst sondert man die Körner mechanisch von einander, welche sich durch ihr Ansehen von den übrigen unterscheiden. Dann versucht man, ob der Magnet einige von ihnen ausziehe. Der Platinsand enthält, außer den durch Osann darin entdeckten Flitterchen von gediegenem Eisen, oft metallische Verbindungen von Eisen und Platin, welche nicht nur vom Magnete angezogen werden, sondern sogar selbst Polarität besitzen. Diese haben eine andere Zusammensetzung als die unmagnetischen Körner. Man zieht sie mit den Magneten aus, und bestimmt ihre relative Menge.

Darauf behandelt man die Probe mit verdünnter Salzsäure. Der Zweck hiebei ist, sie von dem Ueberzug von Eisenoxyd, mit dem sie oft bekleidet sind, zu befreien, und das metallische Eisen aufzulösen. Dann wird die Menge des Eisens, welche auf diese Weise in der Probe gefunden ist, bestimmt.

Die Probe darf nicht geglüht werden, ohne daß man sie nicht zuvor gewogen hat, denn sie bekleidet sich gewöhnlich dabei mit einer Haut von Eisenoxyd und nimmt

an Gewicht zu. Es ist hinreichend, sie auf einer heißen Sandcapelle zu trocknen.

Der Plan zu der eigentlichen Analyse würde sich nach der Menge und Natur der Bestandtheile des Platinerzes richten; allein er bleibt für alle bis jetzt bekannten Platinerze, sowohl für die aus Asien, als für die aus America, derselbe, da sie alle dieselben Bestandtheile, nur in etwas veränderten Verhältnissen, enthalten. Diese Bestandtheile, nach ihrer relativen Menge geordnet, sind: Platin, Eisen, Iridium, Kupfer, Rhodium, Palladium und Osmium. Iridium und Osmium finden sich in den Platinerzen in zwei verschiedenen Zuständen, entweder als wirklich legirt mit den übrigen Metallen, oder nur eingeschmolzen in deren Masse als kleine Partikeln von Osmium-Iridium. Im ersten Falle lösen sie sich mit dem Platin auf; im letzteren bleiben sie ungelöst zurück, als glänzende weißse Flitterchen, die so zart und leicht sind, daß sie auf der Haut ausgestrichen werden können. Wenn größere Körner von Osmium-Iridium zurückbleiben, so ist dies ein Beweis, daß man sie nicht gehörig ausgelesen hat. Es kann bisweilen von Wichtigkeit seyn, ihre relative Menge zu bestimmen; dies geschieht am besten dadurch, daß man das Uebrige auflöst.

Man darf von der Probe keine zu große Quantität nehmen; 5 Gramm. sind schon zu viel, 2 Gramm. scheinen mir am bequemsten. Indes muß man zuweilen, wenn es sich darum handelt, die Menge eines nur in sehr geringer Quantität darin befindlichen Bestandtheils mit aller Genauigkeit zu bestimmen, eine größere Quantität auflösen, und dann alle übrigen Bestandtheile, außer dem gesuchten, vernachlässigen.

Ich bewerkstelligte die Lösung des gewogenen Metalls mittelst Königswasser in einer mit einer abgekühlten Vorlage versehenen Glasretorte. Die Säure, welche während des Auflösens überdestillirt, ist gelb; dies rührt nicht bloß vom Chlor her, sondern auch von den Be-

standtheilen der Lösung, die während des Aufbrausens in einer feinen Wolke in die Höhe getrieben werden, und wegen des entweichenden Stickstoffoxydgases nicht wieder in die Retorte zurückfallen können; sogar Flitterchen von Osmium und Iridium findet man auf diese Weise übergeführt. Die Säure wird abdestillirt, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups hat, und beim Erkalten gesteht. Die Salzmasse wird in möglichst wenigem Wasser gelöst, und die Lösung mit der gehörigen Vorsicht abgegossen. Der ungelöste Rückstand wird mit der übergegangenen Säure übergegossen, und mit derselben abermals destillirt. Hiebei löst sich gewöhnlich, was beim ersten Male ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wird ebenfalls bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. Wenn das Destillat nicht farblos ist, muß es nochmals umdestillirt werden. Es enthält gewöhnlich Osmiumoxyd, wovon dann bei den Umdestilliren etwas verloren geht; allein die Quantität desselben ist im Allgemeinen sehr gering.

Das farblose Destillat wird mit Wasser verdünnt, und gesättigt entweder mit kaustischem Ammoniak, oder, wenn man dies zu kostbar finden sollte, mit Kalkhydrat; doch muß die Säure etwas in Ueberschuß bleiben. Durch diese Sättigung wird beabsichtigt, daß das Schwefelwasserstoffgas, mit welchem man hernach die Flüssigkeit fällt, nicht durch den Einfluß der Säuren zersetzt werde. Diese Fällung muß in einer Flasche vorgenommen werden, welche zugestopft werden kann und von der Flüssigkeit fast gefüllt wird. Sobald die Flüssigkeit freies Schwefelwasserstoffgas enthält, wird die Flasche zugestopft und zum Klären hingestellt. Dazu sind bisweilen ein oder zwei Tage erforderlich. Das Klare wird mit einem Stechheber abgenommen und das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach der Theorie sollten in dem so erhaltenen Schwefelosmium 60,6 Proc. Metall enthalten seyn; allein man erhält es nicht frei von überschüssigem Schwefel

und von Feuchtigkeit, auch oxydirt es sich etwas beim Trocknen. Nach einigen Versuchen mit gewogenen Quantitäten, habe ich gefunden, daß dieses Schwefelosmium, so wie man es bei dem angeführten Versuche bekommt, 50 bis 52 Procent Osmium enthält. Gewöhnlich sind die Quantitäten des Osmiums so gering, daß es von keinem Belange für die Analyse ist, ob man in der Berechnung des Osmiumgehalts dieses Präparats einen Fehler von ein Paar Procenten begeht.

Wir kommen nun auf die Metalllösung zurück. Es geschieht bisweilen, daß nach der Auflösung der Salzmasse die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Diefes rührt von der Zersetzung des Palladiumchlorids her. Die Lösung muß dann so lange in Digestion gestellt werden, bis aller Geruch von Chlor verschwunden ist. Sollte dabei eine Trübung entstehen, so rührt diese von Palladiumoxyd her, das man dann auflösen muß. Die Lösung filtrirt man durch ein gewogenes Filtrum, worauf die ungelösten Theile zurückbleiben. Diese bestehen aus Körnern von Osmium-Iridium, aus den erwähnten Flitterchen derselben Metallverbindung, aus Sandkörnern u. dgl., welche man vor der Analyse nicht entfernen konnte. Zuweilen erhält man überdies ein schwarzes, wie Kohle aussehendes Pulver, welches beim Waschen durch das Filtrirpapier gehen will. Diefes ist Iridiumoxyd. Man bekommt es hauptsächlich, wenn das Königswasser zu viel Salpetersäure enthält. Bei der Concentration der Salzlösung oxydirt sich nämlich das Iridium durch die Salpetersäure, und es geht Chlor fort. Darus entsteht der Nachtheil, dem jetzt schwerlich abzuhelpen ist, daß man das Iridium von dem Osmium-Iridium nicht abscheiden kann, weil sie in allen Flüssigkeiten unlöslich sind. Man muß folglich vom Anfange an danach trachten, diesem Uebelstande zuvorzukommen.

Die filtrirte Lösung wird mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol von 0,833 spec. Gew. vermischt,

wodurch sie ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procenten ihres Volumens kommt. Nun setzt man eine concentrirte Lösung von Chlorkalium in Wasser hinzu, so lange als dadurch noch etwas gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus Kalium-Chloridsalzen von Platin und Iridium, verunreinigt mit dem von Rhodium, und ein wenig von dem von Palladium, welche ungefähr auf gleiche Weise gefällt werden, wie überhaupt alle Krystalle etwas von den Salzen der Mutterlauge mitnehmen. Der Niederschlag ist schön citronengelb, wenn er von Iridium frei ist, besitzt aber alle Nüancen vom Roth, vom Brandgelb bis zur Zinnoberfarbe, wenn er Iridium enthält. Er wird auf ein Filtrum gebracht, und mit 60 procentigem Weingeist, dem eine geringe Menge von concentrirter Chlorkaliumlösung zugesetzt ist, ausgewaschen. Man wäscht ihn damit so lange, bis das Durchgehende nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Die analytischen Operationen zerfallen nun: *A*, in die Behandlung des gewaschenen Niederschlags, und *B*, in die der weingeistigen Flüssigkeit.

A. Das gewaschene Doppelsalz wird getrocknet und höchst genau mit einem gleichen Gewichte kohlen-sauren Natrons gemengt. Das Filtrum, mit dem, was nicht davon abgesondert werden kann, wird verbrannt, und die Asche, nachdem sie mit etwas kohlen-saurem Natron vermischt worden, dem Uebrigen hinzugelegt. Das Ganze wird in einen Porcellantiegel gelegt und sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist. Wenn dieser Versuch im Platintiegel angestellt wird, so setzt man sich der Gefahr aus, dafs, was sehr leicht geschieht, die Tiegelmasse durch die Einwirkung des Alkali's Chlorür mit dem Chloridsalze giebt, wodurch man in der Analyse einen unerwarteten Überschufs bekommt.

Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze des Alkali's zerlegt, und das Platin, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure fortgeht, reducirt, während das Rhodium und

Iridium oxydirt zurückbleiben, in einem Zustande, welcher erlaubt, das Platin von ihnen durch Auflösen abzusondern. Wenn man statt dessen, wie gewöhnlich, die Fällung mit Salniak bewirkt, so werden, bei Erhitzung des Niederschlags in einem Tiegel, sowohl das Rhodium, als auch das Iridium, neben dem Platin, reducirt, und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser wieder gelöst.

Die erhitzte Salzmasse wird mit Wasser ausgelaugt. Wenn dadurch das meiste Salz fortgeschafft ist, wird verdünnte Salzsäure hinzugesetzt, um aus den Iridium- und Rhodium-Oxyden das darin enthaltene Alkali aus-zuziehen, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und ge-glüht werden. Man kann das Filtrum verbrennen und die Asche desselben abrechnen; allein es ist dabei zu bemerken, daß man dasselbe besonders verbrennen muß, damit die Oxyde nicht von den aus dem Papier ent-wickelten brennbaren Gasen reducirt werden. Darauf wägt man die Masse.

Nachdem dieses geschehen ist, schmilzt man sie in einem Platintiegel, auf die schon beim Rhodium angege-bene Weise, mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Ge-wichts an saurem schwefelsauren Kali zusammen. Dieß wird einige Male wiederholt, oder so oft, als sich der Fluß noch färbt.

Die Menge des Rhodiums läßt sich auf zwei Wei-sen bestimmen. Entweder kann man das ungelöste Pla-tin waschen, glühen und wägen, wo sich dann das auf-gelöste Rhodiumoxyd, welches 71 Procent Metall ent-hält, aus dem Verluste ergibt; oder man versetzt die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes mit kohlen-saurem Natron in Ueberschuß, trocknet die Flüssigkeit ein, und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach Auf-lösung desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoxyd zu-zück, welches man nun auf ein Filtrum bringt, wäscht, mit dem Filtrum verbrennt, und durch Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wird dann gewogen. Am besten

besten ist es, beide Methoden anzuwenden. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen Palladium. Diefes zieht man mit Königswasser aus, und fällt es aus der Lösung, nachdem dieselbe neutralisirt worden, mit Quecksilbercyanid. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Nachdem das Rhodium ausgezogen ist, behandelt man die Metallmasse zunächst mit ganz verdünntem Königswasser, welches beim Digeriren reines Platin aus derselben auszieht. Die Lösung sieht von aufgeschlämmtem Iridiumoxyd sehr dunkel aus; nachdem sie aber sich geklärt hat, besitzt sie eine rein gelbe Farbe. Sie wird nun abgegossen. Jetzt gießt man concentrirtes, mit Kochsalz versetztes Königswasser auf den Rückstand, und dunstet die Flüssigkeit zur Trockne ab. Das Kochsalz wird hinzugesetzt, um die Bildung vom Platinchlorür zu verhindern. In dieser mehr concentrirten Säure löst sich etwas Iridium auf; allein, wenn man sie nicht anwendete, würde eine merkbare Menge Platins in Iridium bleiben. Bei Auflösung der eingetrockneten Masse bleibt das Iridiumoxyd zurück. Wenn man sie mit reinem Wasser wäscht, geht sie fast immer mit durch's Filtrum; man muß sie daher zur Absonderung der Platinlösung mit einer schwachen Kochsalzlösung waschen, und, um diese fortzuschaffen, mit einer schwachen Salmiaklösung, von welcher das Zurückbleibende beim Glühen verflüchtigt wird. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filtrum verbrannt, durch Wasserstoffgas reducirt, und gewogen. Die iridiumhaltige Lösung vom Natronsalz wird mit kohlensaurem Natron vermischt, eingetrocknet und geglüht. Man erhält dann ein Gemenge von Platin und Iridiumoxyd, welches durch Auslaugen vom Salze befreit, und nun mit Königswasser behandelt wird, worauf das Iridiumoxyd zurückbleibt. Aus der Lösung fällt kaustisches Ammoniak noch eine Spur von braunem Iridiumoxyd, welches doch nicht ganz von Platin frei ist. Das Iridiumoxyd

wird reducirt, und das Metall zu dem früheren addirt. Um nun das Gewicht des Platins zu erhalten, hat man von dem gemeinschaftlichen Gewicht des Platins, Rhodiumoxyds und Iridiumoxyds das Gewicht des Rhodiumoxyds abzuziehen. Dann muß man zu dem erhaltenen Iridiummetall 12 Procent seines Gewichts addiren, um das Gewicht des Iridiumoxyds zu bekommen, welches man nun von dem noch übrigen Gewicht des Platins abzieht. Das Platin aus seinen Lösungen zu reduciren und sein Gewicht zu bestimmen, würde die Operationen nur verlängern, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

B. Behandlung der weingeistigen Flüssigkeit. Man gießt diese Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Man verschließt alsdann die Flasche und läßt sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, worauf alle Schwefelmetalle niedergeschlagen seyn werden. Zuweilen ist dann die Flüssigkeit roth, entweder von Rhodium, oder von Iridium-Sesquichlorid. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol abgedunstet, wobei sich noch mehr Schwefelmetall absetzt, welches man dem vorher erhaltenen hinzufügt. Es besteht aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, während die durchgegangene Flüssigkeit Eisen, ein wenig Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan enthält. Bei der Verdunstung des Alkohols setzt sich in dem Gefäße ein gleichsam fettes, übelriechendes Schwefelmetall ab, welches man nicht fortspülen kann. Nachdem die Lösung gänzlich von demselben abgespült worden ist, gießt man etwas kaustisches Ammoniak in die Schale, wodurch es gelöst wird. Die Lösung wird nun in einen Platintiegel gegossen und zur Trockne verdunstet; dann legt man die feuchten Schwefelmetalle darauf, und röstet sie im Tiegel, so lange noch etwas schweflige Säure gebildet wird. Nach beendigter Röstung übergießt man die Masse mit concentrirter Salz-

säure, welche sich grün oder gelblichgrün färbt, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd und basisch schwefelsaures Palladiumoxyd auflöst. Rhodium- und Iridiumoxyde, nebst etwas Platin, bleiben ungelöst.

Die Lösung in Salzsäure wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf zur Trockne verdunstet; man bekommt dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kalium-Kupferchlorid und Kalium-Palladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze, welche in Alkohol von 0,833 spec. Gewicht löslich sind, werden durch denselben ausgezogen; das Palladiumsalz aber, welches dabei ungelöst bleibt, wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedendheißem Wasser auflösen, mit Cyanquecksilber fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indess den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol ausziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche indess ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols verdunstet, und das Kupfer entweder mit kaustischem Kali, oder, nach einen Zusatz von Schwefelsäure, mit Eisen gefällt. Will man das Palladium von diesem Kupfer ausziehen, so löst man es in Salpetersäure, neutralisirt die Lösung, und vermischt sie mit Quecksilbercyanid, wodurch zuweilen ein äußerst geringer Niederschlag von kupferhaltigem Cyanpalladium entsteht, welchen man abfiltrirt, mit dem Filtrum verbrennt, und auf diese Weise seinem Gewichte nach bestimmt. Gewöhnlich ist seine Menge so gering, daß er nicht gewogen werden kann.

Bevor ich mit dem Kalium-Palladium-Chlorid bekannt geworden war, versuchte ich, das Palladium durch Quecksilbercyanid zu fällen; allein ich fand, daß man

dadurch, aus einer kupferhaltigen Palladiumlösung, einen grünlichen Niederschlag bekommt, welcher beim Trocknen dunkel wird und Kupfer enthält. Ich wußte nun keinen andern Ausweg, als dafs ich die Metalle mit Schwefelsäure verband, die Lösung zur Trockne brachte, und das Salz eine Weile gelinde glühte, wodurch das Palladiumsalz in ein basisches verwandelt wurde, das in Wasser unlöslich ist.

Aber diese Operation erfordert viele Vorsicht, damit nicht entweder das Kupfersalz durch eine zu starke Hitze zersetzt wird, oder das Palladiumsalz durch eine zu geringe unzersetzt bleibt.

Die gerösteten Schwefelmetalle, welche von der Salzsäure nicht gelöst wurden, werden mit saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen, so oft als dieses sich noch färbt. Sie enthalten weit mehr Rhodium wie das zu Anfange der Analyse gefällte Kalium-Platin-Chlorid, und mit ihnen wird eben so verfahren, wie dort angegeben ist, auch in Bezug auf einen Hinterhalt vom Palladium, welcher hier gewöhnlich ist. Die mit saurem schwefelsauren Kali ausgezogene Masse wird mit Königswasser behandelt, welches ein wenig Platin löst und Iridiumoxyd zurückläßt.

Die eingekochte Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle gefällt wurden, enthält nur Eisen, in Form des Chlorürsalzes, eine geringe Menge Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan. Sie wird mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Eisens aufgeköcht, worauf man das Eisenoxyd mit kaustischem Ammoniak niederschlägt, wäscht, glüht und wägt. Dieses Eisenoxyd enthält Iridium und Rhodium, beide in einem solchen Zustande, dafs sie mit dem Eisenoxyde von Salzsäure gelöst werden. Bei dieser Auflösung bleibt, in Folge der Zersetzung eines kieselhaltigen Minerals, von dem das Platinerz einige Körner enthält, etwas Kieselerde ungelöst zurück, doch

gewöhnlich in zu geringer Menge, um in Rechnung gezogen werden zu dürfen. Das Eisenoxyd wird durch Wasserstoffgas reducirt, und das Metall in Salzsäure, die man zuletzt erwärmt, aufgelöst. Es bleibt alsdann eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst zurück. Dieses enthält die Metalle in einem noch nicht recht ausgemittelten Zustand, weil es bei einer äusserst geringen Hitze mit einer Feuererscheinung decrepitiert. In einem bedeckten Gefässe giebt es viel Wasser, aber keine Feuererscheinung. Nach dem Brennen an offener Luft wird es gewogen, und es hat nun denselben Oxydationsgrad wie im Eisenoxyd. Man zieht hierauf sein Gewicht von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet aus dem Gewicht des letzteren das des Eisens.

Die mit kaustischem Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch Iridium und Rhodium. Sie wird, nachdem sie zur Zersetzung der Ammoniaksalze mit der hinreichenden Menge von kohlenisaurem Natron versetzt ist, zur Trockne abgedunstet, und der Rückstand bis zum gelinden Glühen erhitzt. Darauf löst man das Salz in Wasser, wobei die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Erhitzt man den Rückstand zu stark, so wird die Salzlösung gelb, und sie enthält etwas von den Oxyden aufgelöst. Diesem Uebelstande ist indess durch eine mässige Hitze zuvorkommen. Die Quantität des Mangans in den Metalloxyden ist kaum gröfser als zu seiner Erkennung erforderlich ist, und bei einer Probe von 2 Gramm. durchaus unwägbar. Sie wird aus den gewaschenen Oxyden mit Salzsäure ausgezogen.

Um die gar zu grofse Menge von kleinen Operationen zu umgehen, hebe ich die Oxyde von Rhodium und Iridium, welche aus dem Eisenoxyde und der Salzmasse erhalten werden, bis zur Behandlung der Schwefelmetalle mit saurem schwefelsauren Kali auf, wo ich sie dann diesen hinzufüge und mit ihnen analysire.

**Analyse des Platinerzes von Nischne Tagilsk und
Goroblagodat am Ural.**

1) *Nischne Tagilsk.* Dieses Platinerz hat eine sehr dunkelgraue Farbe und enthält sehr viele magnetische Körner, welche zum Theil polarisch sind, und die gröfseren in dem Grade, dafs sie kleine Stücke von Stahldraht heben. Ich habe die magnetischen und die unmagnetischen Körner für sich analysirt. Die Resultate mehrerer Analysen sind zwar nicht absolut gleich, aber doch so wenig verschieden ausgefallen, dafs sich deutlich daraus ergibt, dafs sowohl die unmagnetischen, als auch die magnetischen Körner eine besondere und constante Zusammensetzung besitzen. Ich werde von jeder Analyse nur eine anführen, und diejenige auswählen, welche ich für die zuverlässigste halte.

	Unmagnetische Körner.	Magnetische Körner.
Platin	78,94	73,58
Iridium	4,97	2,35
Rhodium	0,86	1,15
Palladium	0,28	0,30
Eisen	11,04	12,98
Kupfer	0,70	5,20
Osmium-Iridium, in Körnern	1,00	
- - in Flitterchen	0,96	
Ungelöstes		2,30 *)
	98,75	97,86

2) *Goroblagodat.* Diefs Erz ist ganz unmagnetisch, und noch dadurch merkwürdig, dafs es ganz frei von Iridium ist. Doch mufs ich bemerken, dafs ich in einer Probe eine Spur davon gefunden habe, so dafs hier und da, aber sparsam, wohl iridiumhaltige Körner vorkommen mögen.

*) Gemenge von Osmium-Iridium in Körnern und Flitterchen, nebst Sandkörnern.

Platin	86,50
Rhodium	1,15
Palladium	1,10
Kupfer	0,45
Eisen	8,32
Osmium - Iridium	1,40
	<hr/>
	98,92.

Bei allen diesen drei Analysen besteht ein Theil des Verlustes aus Osmium, das bei der Lösung mit der Säure überdestillirte. Die Quantität desselben glaubte ich aber bei Anstellung dieser Analysen nur approximativ bestimmen zu dürfen, weil die in dem Vorgehenden über dieses Metall angeführten Versuche den letzten Theil meiner Arbeit ausmachten.

Analyse des Platinerzes von Barbacoas, in der columbischen Provinz Antioquia.

Dieses Platinerz besteht aus sehr großen, oft wohl einen Gramm wiegenden Körnern, die mit kleineren in geringer Menge vermischt sind. Für die größeren Körner habe ich folgende Zusammensetzung gefunden:

Platin	84,30
Rhodium	3,46
Iridium	1,46
Palladium	1,06
Osmium	1,03
Kupfer	0,74
Eisen	5,31
Quarz	0,60
Kalk	0,12
	<hr/>
	98,08.