

## XII.

# Ueber die Osman-Osmiumsäure.

Von

**J. Fritzsche** und **H. Struve**.

(Aus d. *Bullet. de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg.*)

Mit Untersuchungen über das Osmium-Iridium beschäftigt, wie diess Einer von uns bereits bei Gelegenheit der Beschreibung einer neuen Methode zur Aufschliessung dieses Körpers angekündigt hat, sind wir zu mannigfachen, der Mittheilung werthen Resultaten gelangt, ohne dass wir jedoch jetzt schon das Ende der ganzen Arbeit absehen könnten. Dieser letztere Umstand nun veranlasst uns, diejenigen unserer Resultate, welche ein geschlossenes Ganzes bilden, in einzelnen Abhandlungen zu publiciren, und wir beginnen die Reihe derselben jetzt mit der Beschreibung einer neuen Säure, welche sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Osmiumsäure bildet.

Zur Entdeckung dieser Säure gelangten wir, als wir den von Frémy entdeckten osmiamidhaltigen Körper, statt aus osmigsaurerem Kali, aus einer Lösung von Osmiumsäure in Aetzkalkflüssigkeit durch Zusatz von Salmiak darzustellen versuchten. Dabei bildet sich dieser Körper zwar nur unter gewissen Bedingungen, immer aber erhält man eine sehr stark nach Osmiumsäure und Ammoniak riechende Flüssigkeit, und diese giebt bei der Destillation eine kleine Menge eines eben so riechenden, hellgelben ölartigen Körpers, aus dessen Auflösung in Wasser ein Stückchen hineingebrachtes Aetzkali ein hellgelbes krystallinisches Salz, das Kalisalz der neuen Säure, ausscheidet. Dasselbe Salz erhielten wir bald auf leichtere Weise, als wir zu einer Auflösung von Osmiumsäure in überschüssiger Aetzkalklauge direct Aetzammoniak zusetzten; die tief orange gelbe Farbe der Flüssigkeit geht dadurch sehr schnell in eine hellgelbe über und das neu gebildete Salz scheidet sich entweder sogleich als hellgelbes krystallinisches Pulver aus, oder man gewinnt es durch Abdampfen der Flüssigkeit in gelinder Wärme. Zur Bildung der neuen Säure ist jedoch

weder die gleichzeitige Gegenwart von Aetzkali, noch irgend einer anderen Base, sondern einzig und allein die des Ammoniaks nothwendige Bedingung, und nur weil es der leichten Zersetzbarkeit der rohen Auflösung des leicht löslichen Ammoniaksalzes wegen nicht leicht gelingt, dasselbe unmittelbar durch Abdampfen in fester Form zu erhalten, ist man genöthigt, dieser Auflösung solche Basen hinzuzusetzen, welche damit schwerer lösliche und weniger leicht sich zersetzende Salze bilden. Solche Basen sind nun das Kali, das Zinkoxyd und das Silberoxyd, deren Salze man auf eine leichte, bei jedem derselben speciell anzuführende Weise unmittelbar erhalten kann.

Die Zersetzung nun, in Folge deren die Bildung der neuen Säure stattfindet, besteht darin, dass ein Atom Ammoniak seinen ganzen Wasserstoff und ein Atom Osmiumsäure seinen ganzen Sauerstoff abgeben, Stickstoff und Osmium derselben sich zu Osmiumstickstoff verbinden, dieser aber im Entstehungsmomente mit einem Atom unzersetzter Osmiumsäure zu einer neuen gepaarten Säure sich vereinigt.

Eine solche Zusammensetzung, wie sie aus der eben angeführten Zersetzung sich ergibt, erhielten wir als Resultat unserer analytischen Untersuchungen mehrerer Salze der neuen Säure, und wenn auch die Erklärung des Hergangs bei ihrer Bildung in sofern mangelhaft bleibt, als wir nicht nachzuweisen vermögen, was aus dem vierten Atom Sauerstoff der zersetzten Osmiumsäure wird, so scheint uns doch so viel gewiss zu sein, dass es nicht mit in die Zusammensetzung der neuen Säure eingegangen ist. Da sich aber weder bei der Bildung selbst bedeutender Mengen von Salzen der neuen Säure eine Entwickelung gasförmiger Producte wahrnehmen lässt, noch auch eine solche beim Erhitzen der Mutterlaugen stattfindet und es uns eben so wenig gelang, eine Bildung von Salpetersäure oder einem andern Körper nachzuweisen, welcher jenen Sauerstoff enthalten könnte, so sind wir für jetzt nicht im Stande, diesen Punct aufzuklären.

Wir betrachten nun die neue Säure als eine mit Osmiumstickstoff gepaarte Osmiumsäure, zusammengesetzt im wasserfreien Zustande, so wie sie die Salze enthalten, nach der Formel  $\text{Os}\frac{\text{N}}{2} + \text{Os}$ . Sie bildet das erste constatirte Beispiel einer neuen Classe von gepaarten Säuren, in welchen der Paarling ein Stickstoffmetall ist und für deren Nomenclatur wir vorschlagen, den Paarling

durch Verbindung der für Stickstoffverbindungen gebräuchlichen Endung *an* mit dem möglichst abgekürzten Namen des Metalls zu bezeichnen und diesen Namen dem der Säure voranzustellen. Dadurch erhalten wir im vorliegenden Falle Osman-Osmiumsäure, wie wir die neue Säure nennen wollen.

Die Osman-Osmiumsäure zeichnet sich durch die Eigenschaft ihrer Salze aus, sich beim Erhitzen mit Explosion zu zersetzen, eine Eigenschaft, welche diese Salze jedenfalls dem in der Säure enthaltenen Osmiumstickstoff verdanken und welche man als einen Beweis für die Richtigkeit der durch die Formel ausgedrückten Zusammensetzung ansehen kann. Es erfolgt diese Zersetzung bei einigen der Salze ebenfalls durch einen Schlag, und als Producte derselben treten metallisches Osmium und Osmiumsäure auf, letztere theilweise in Verbindung mit der Basis bleibend, wenn diese nicht, wie beim Silbersalze, ihren Sauerstoff dabei abgibt. Die einzige Ausnahme unter den von uns dargestellten Salzen bildet das Quecksilberoxydulsalz, welches selbst bei raschem Erhitzen ohne alle Explosion unter starkem Geruch nach Osmiumsäure sich vollkommen verflüchtigt.

Die Osman-Osmiumsäure kann nicht nur in Verbindung mit Basen, sondern auch in freiem Zustande, in diesem aber nur als Auflösung in Wasser erhalten werden. Zur Darstellung einer solchen Auflösung fällt man entweder aus einer Auflösung des Barytsalzes den Baryt vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure aus, oder man behandelt frisch bereitetes und noch feuchtes Silbersalz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Man erhält auf diese Weise nach dem Filtriren eine hellgelbe Auflösung, welche sich in hinreichend verdünntem Zustande mehrere Tage lang ohne Zersetzung aufbewahren lässt; ist sie jedoch zu concentrirt, so fängt sie bald an sich zu bräunen und zersetzt sich unter Gasentwicklung, Ausscheidung eines schwarzen, osmiumhaltigen, nicht explodirenden Körpers und Freiwerdung von Osmiumsäure. Ganz dieselbe Zersetzung erfolgt auch, wenn man die verdünnte Säure unter einer Glocke mit Schwefelsäure der allmählichen Verdunstung überlässt.

Die Osman-Osmiumsäure treibt nicht nur aus den kohlen-sauren Salzen die Kohlensäure aus, sondern zersetzt auch Chlor-kalium; man erhält nämlich Krystalle von osman-osmiumsaurem Kali, wenn man einen Tropfen der wässerigen Säure mit einem

Krystalle von Chlorkalium auf einer Glasplatte der allmählichen Verdunstung überlässt. Metallisches Zink löst sich in der wässrigen Säure unter geringer Gasentwicklung auf, allein es erfolgt dabei zu gleicher Zeit eine theilweise Zersetzung der Säure, indem sich ein schwarzbrauner Körper theils als dem Zinke fest ansitzender Ueberzug, theils aber als in der Flüssigkeit schwimmende Flocken ausscheidet und die Flüssigkeit einen Geruch nach Osmiumsäure annimmt; ist endlich alle unzersetzt gebliebene Säure mit Zink gesättigt, so erfolgt keine weitere Zersetzung, und es ist uns nicht gelungen, das Osmium im Osmiumstickstoff durch Zink zu ersetzen.

Säuren üben in der Kälte keinen zersetzenden Einfluss auf die Osman-Osmiumsäure und ihre Salze aus, und man kann Auflösungen von letzteren ohne Nachtheil mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure versetzen; in der Wärme jedoch erfolgt sehr bald eine durch Freiwerden von Osmiumsäure und Bräunung der Flüssigkeit sich zu erkennen gebende Zersetzung, deren endliche, in der Flüssigkeit bleibende Producte je nach der angewendeten Säure verschieden sind.

#### *Osman-osmiumsaure Salze.*

Man erhält sie entweder direct durch Einwirkung von Osmiumsäure auf eine Auflösung der Basen in Ammoniak, wie z. B. das Kali-, Zink- und Silbersalz, oder durch Fällen des Kalisalzes mit Metallsalzen, oder endlich durch Zersetzung des Silbersalzes durch Chlormetalle.

Ueber die Analyse derselben ist im Allgemeinen Folgendes zu erwähnen:

Von der Abwesenheit des Wasserstoffs in der Säure überzeugten wir uns auf die Weise, dass wir das Kalisalz im Apparate zur organischen Analyse mit Kupferoxyd gemengt verbrannten, wobei folgende Resultate erhalten wurden \*):

- I. 2,164 Grm. gaben eine Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres von 0,014 Grm., wovon leicht ein Theil Osmiumsäure sein konnte, indem diese Säure in der nach der Ver-

---

\*) Allen in dieser Abhandlung vorkommenden Berechnungen sind die von Berzelius in der neuesten Ausgabe seines Lehrbuches angenommenen Atomgewichte zum Grunde gelegt.

brennung durch das Rohr gezogenen Luft in reichlicher Menge enthalten war. Nimmt man aber auch die ganze Menge als Wasser an, so giebt diess einen Wasserstoffgehalt von nicht mehr als 0,072 p. C., während ein Aequivalent Wasserstoff 0,341 p. C. vom Gewicht des Kalisalzes, also beinahe 5 Mal so viel betragen müsste.

- H. 2,0125 Grm. Kalisalz gaben, auf dieselbe Weise behandelt, aber ohne dass nach der Verbrennung Luft durch den Apparat gezogen wurde, 0,006 p. C. Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres, welche, als Wasser betrachtet, 0,033 p. C. Wasserstoff oder weniger als den zehnten Theil eines Aequivalents beträgt.

Nach diesen Versuchen kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass in die Zusammensetzung der Säure kein Wasserstoff mit eingeht.

Die genaue Bestimmung des Osmiums war mit so grossen Schwierigkeiten verbunden, dass wir meist nur annähernde Resultate erhalten konnten. Beim Fällen desselben als Schwefel-osmium erhielten wir niemals eine constante Schwefelverbindung, und da sich überdiess beim Trocknen des Schwefelosmiums immer ein, wenn auch kleiner Theil desselben oxydirt, so waren wir genöthigt, das getrocknete Schwefelosmium zuerst zur Verjagung des überschüssigen Schwefels und der Schwefelsäure in einem Strome von Kohlensäure zu erhitzen, dann zu wägen und seinen Gehalt an Osmium indirect durch Bestimmung des Schwefels darin als Schwefelsäure auszumitteln. Die Reduction des Schwefelosmiums durch Wasserstoff gelingt zwar, allein sie ist eine wahre Geduldprobe, denn wenn man auch länger als zwölf Stunden ununterbrochen über das erhitzte Schwefelosmium Wasserstoff geleitet hat, so erhält man doch noch immer nachweisbare Spuren von Schwefelwasserstoff, und man hat keine vollkommene Garantie, dass die compacten Stücke, als welche man das Osmium erhält, nicht noch unzersetztes Schwefelmetall einschliessen.

Den Stickstoffgehalt suchten wir zuerst durch Verbrennen mit Natronkalk als Ammoniak zu bestimmen, erhielten jedoch dabei kaum Spuren von Salmiak in der vorgeschlagenen Salzsäure, und auch durch Zusatz von Zucker erreichten wir kein besseres Resultat. Wahrscheinlich ist die Temperatur, bei welcher der Osmiumstickstoff sich zersetzt, nicht hoch genug zur Ammoniakbil-

dung. Sodann glaubten wir, dass bei der Ausfällung des Osmiums durch Schwefelwasserstoff der Wasserstoff des letztern die ganze Menge des Stickstoffs in Ammoniak umwandeln würde; allein diese Voraussetzung bewährte sich nur theilweise und es wurde nur in einem Falle, bei der Analyse des Barytsalzes namentlich, ein mit der Theorie übereinstimmendes Resultat erhalten. Es blieb uns daher nur die Bestimmung des Stickstoffs in Gasform übrig, und diese haben wir mit dem Kalisalze in einem hinreichend grossen Maassstabe ausgeführt, um alle Zweifel daran zu lösen, dass der Paarling der Säure aus gleichen Aequivalenten Stickstoff und Osmium zusammengesetzt sei, weshalb wir auch diese Bestimmung bei den übrigen Salzen nicht mehr für nöthig hielten.

Durch Salzsäure erleiden die osman-osmiumsauren Salze eine interessante Zersetzung, welche sowohl bei verschiedener Concentration der Säure, als auch bei abgeändertem Verfahren von verschiedenen Erscheinungen begleitet ist und verschiedene Producte liefert.

Uebergiesst man das Kalisalz mit concentrirter Salzsäure, so findet sogleich eine energische Einwirkung statt, bei welcher sich Chlor oder vielleicht eine Sauerstoffverbindung desselben gasförmig entwickelt, die Salzsäure eine schön purpurrothe Farbe annimmt und die Krystalle des osman-osmiumsauren Kali's sich mit einer Rinde aus zweierlei verschiedenartigen kleinen rothen Krystallen überziehen, in welche sie sich bei längerer, durch Zerreiben unterstützter Einwirkung der Salzsäure gänzlich umwandeln. Es ist uns aber bis jetzt bei der Untersuchung dieser Producte, welche sich schwer von einander trennen lassen und leicht eine Zersetzung erleiden, noch nicht geglückt, übereinstimmende und Vertrauen verdienende Resultate zu erhalten, und wir können daher ihre Zusammensetzung nicht angeben.

Setzt man dagegen zu einer kalt gesättigten Lösung von osman-osmiumsaurem Kali verdünnte Salzsäure hinzu, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung statt und erst bei erhöhter Temperatur beginnt dieselbe, ist aber complicirter und von anderen Erscheinungen begleitet. Die Flüssigkeit färbt sich dann nur vorübergehend roth und nimmt bald eine braune Farbe, so wie auch einen Geruch nach Osmiumsäure an, welche auch in reichlicher Menge entweicht, sobald die Flüssigkeit in's Kochen gekommen ist. Verdampft man die Flüssigkeit, nachdem sie beim

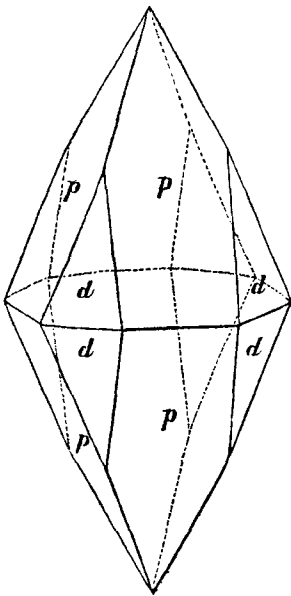
Kochen keine Osmiumsäure mehr giebt, zur Krystallisation, so sondern sich daraus, wie man durch das Mikroskop erkennt, zuweilen zwei, zuweilen aber auch drei, unter sich und von den beiden oben angeführten Salzen verschiedene krystallinische Körper in sehr kleinen Krystallen aus, und zwar ein grünes in sechseckigen Tafeln, ein grünes in nadelförmigen Krystallen und ein rothes. Es ist uns aber nicht gelungen, diese Salze, welche sich schon beim Auflösen in Wasser zu zersetzen scheinen, indem sie nicht wieder krystallinisch erhalten werden konnten, von einander zu trennen, und wir können daher auch über ihre Zusammensetzung nichts anführen.

#### *Osman-osmiumsaures Kali.*

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man am besten so, dass man feste Osmiumsäure in einer mit Aetzammoniak versetzten concentrirten Kalilauge unter fortwährendem Umrühren auflöst, wobei die dem osmiumsauren Kali eigenthümliche braungelbe Farbe nur vorübergehend in der nächsten Umgebung der Osmiumsäure auftritt und fast augenblicklich in eine hellgelbe übergeht, in dem Maasse aber, als die Auflösung fortschreitet, das gebildete osman-osmiumsaure Kali als gelbes körnig-krystallinisches Pulver sich ausscheidet. Man kann auch bei der Destillation osmiumsäurehaltiger Flüssigkeiten das Destillat direct in eine kaltgehaltene ammoniakalische Kalilauge leiten; dann aber muss man sich hüten, dass nicht gleichzeitig salpetrige Säure mit übergeht, indem diese eine zersetzende Einwirkung auf die neu gebildete Säure ausübt. In beiden Fällen kann man die Mutterlauge zur Ausscheidung des noch aufgelöst gebliebenen osman-osmiumsauren Kali's in gelinder Wärme ohne Zersetzung abdampfen; hat man dagegen entweder die Flüssigkeit während der Auflösung der Osmiumsäure nicht hinreichend umgerührt, oder auch das Ammoniak erst nach der Auflösung der Osmiumsäure in Aetzkalklösung zugesetzt, so findet gewöhnlich beim Abdampfen der Mutterlauge eine durch Ausscheidung eines schwarzen osmiumhaltigen Körpers sich zu erkennen gebende Zersetzung statt, welche wahrscheinlich von der Einwirkung des Ammoniaks auf eine unter den angegebenen Umständen gewöhnlich sich bildende kleine Menge von osmiumsaurem Kali herrührt.

Statt des Aetzkali's kann man auch kohlen-saures Kali anwenden, allein die Bildung und Ausscheidung des osman-osmium-sauren Kali's erfolgt dann weniger energisch und rasch.

Das auf diese Weise erhaltene nitran-osmiumsaure Kali trennt man von der Mutterlauge durch Abgiessen und nachheriges Abspülen mit kleinen Mengen kalten Wassers, worauf man es in der möglichst kleinsten Menge siedenden Wassers auflöst, filtrirt und krystallisiren lässt. Da dasselbe in heissem Wasser sehr viel leichter löslich ist, als in kaltem, so scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung der grösste Theil des aufgelösten Salzes wieder aus; allein die so erhaltenen Krystalle, welche eine rein citronengelbe Farbe besitzen, sind nur klein, und um sie grösser zu erhalten, muss man die kalt gesättigte Lösung der allmählichen Verdunstung überlassen, wobei man messbare, mehr als linienlange Krystalle erhält, welche jedoch fast immer in Folge einer beginnenden Zersetzung eine bräunliche oder schwärzliche Farbe annehmen. Herr von Nordenskiöld hat die Güte gehabt, die Messung solcher Krystalle auszuführen und uns die folgenden Notizen darüber zur Publication mitzutheilen:



„Die Krystalle sind pyramidal und die nebenstehende Figur stellt eine Zeichnung ihrer Form dar, welche ein spitzes Quadratoctaëder, combinirt mit den Flächen des ersten spitzeren, bildet. Durch Messung wurde gefunden:

$p : p$  über die Mittelkante  $= 116^{\circ} 5'$   
 $p : p$  über die Polkante  $= 106^{\circ} 16'$ .

Es ergab sich ferner:

$$p = (a : a : c)$$

$$d = (a : \infty a : 2c).“$$



In Alkohol ist das osman-osmiumsaure Kali viel schwerer löslich als in Wasser; es löst sich aber ohne Zersetzung darin auf und es wird sogar beim Abdampfen der weingeistigen Lösung nur ein kleiner Theil unter Abscheidung schwarzer Flocken zersetzt. In Aether ist es unlöslich. Es enthält weder Krystallwasser noch überhaupt Wasserstoff, kann bis  $+ 180^{\circ}$  C. ungefähr erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, nimmt aber dabei schon eine dunklere Farbe an und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur plötzlich unter gewaltsamem Umherschleudern der ganzen Masse.

Zur Analyse dieses Salzes wurde zuerst die Menge des Kali's auf die Weise bestimmt, dass das Salz in einer Retorte mit Salpetersäure übergossen und damit zur Entfernung der Osmiumsäure vorsichtig bis zur Trockne destillirt, dann aber diese Operation nochmals wiederholt wurde. Die trockne Masse wurde nun in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, zur Trockne verdampft und auf die gewöhnliche Weise die Menge des Chlorplatinkaliums bestimmt.

I. 1,296 Grm. osman - osmiumsaures Kali gaben dabei 1,072 Grm. Kaliumplatinchlorid, welches 0,2069 Grm. oder 15,964 p. C. Kali entspricht.

Eine andere Menge des Salzes wurde in der Siedehitze durch Schwefelammonium gefällt, aus der vom Schwefelosmium abfiltrirten Flüssigkeit der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt, ihr hierauf Salzsäure zugesetzt, eingedampft und geglüht.

II. 1,466 Grm. gaben dabei 0,378 Grm. Chlorkalium als Rückstand, was 0,2388 Grm. oder 16,289 p. C. Kali entspricht.

Die Mittelzahl aus diesen beiden Versuchen giebt 16,126 p. C. Kali.

Die Menge des in der Säure dieses Salzes enthaltenen Sauerstoffes suchten wir auf die Weise auszumitteln, dass wir gewogene Mengen desselben im Wasserstoffstrome erhitzen und das dabei gebildete Wasser in einem Chlorcalciumrohre auffangen, wobei wir hofften, zugleich die Menge des freigewordenen Stickstoffs aus dem Verluste zu finden. Allein sowohl wegen der Heftigkeit, womit die Zersetzung bei der gleichzeitigen Einwirkung des Wasserstoffes und der Wärme vor sich ging und in Folge deren nicht nur das Salz umherschleudert, sondern auch ein kleiner Theil der Osmiumsäure unzersetzt fortgeführt wurde, als auch des Um-

standes wegen, dass ein Theil des Wassers beim freigewordenen Kali zurückblieb, erhielten wir trotz vielfacher Bemühungen stets für den Stickstoff und für den aus Kali und Osmium bestehenden Rückstand zu grosse, für den Sauerstoff aber zu kleine Zahlen. Es lassen sich nun zwar diese Zahlen durch eine, auf die Annahme, dass der Ueberschuss des Stickstoffs unzersetzt weggegangene Osmiumsäure sei, gegründete complicirte Berechnung corrigiren, allein wir ziehen es vor, sie gar nicht anzuführen.

Vollständiger erreichten wir unsern Zweck, als wir das Salz mit gut ausgeglühtem Quarzpulver mengten und nun dieses Gemenge im Wasserstoffstrome erhitzten, wobei das Kali mit der Kieselsäure sich verband, das gebildete Wasser vollständig ausgetrieben werden konnte und auch jeder Verlust an Osmium vermieden wurde. Es verloren dabei 0,377 Grm. osman-osmiumsaures Kali 0,060 Grm. oder 15,91 p. C., was nur um 0,15 p. C. mehr beträgt, als die nach der Berechnung dem Salze entziehbaren Mengen von Sauerstoff und Stickstoff. Ueber die reducirte Masse wurde unter vorsichtigem Erhitzen mittelst einer Weingeistlampe so lange ein Strom atmosphärischer Luft geleitet, bis alles Osmium darin zu Osmiumsäure oxydirt und entfernt worden war, worauf sich ein Verlust von 0,256 Grm. Osmium oder 67,90 p. C. vom angewendeten Salze ergab, während 0,061 Grm. oder 16,18 p. C. Kali mit der Kieselsäure zurückblieben.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde das Salz, welches beim Erhitzen für sich allein nur Stickstoff ohne Beimengung von Sauerstoff entwickelt, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, mit doppelt-kohlensaurem Natron gemengt und in ein Verbrennungsrohr eingetragen, in dessen hinterem Ende sich noch ausserdem eine hinreichende Menge doppelt-kohlensauren Natrons befand. Dieses wurde nun mit der Luftpumpe und einem hinreichend langen, unter Quecksilber mündenden Gasentwicklungsrohre in Verbindung gesetzt und auf die bekannte Weise unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln der Stickstoff gasförmig bestimmt. 3,111 Grm. des Salzes gaben hierbei 118,3 Cb.C. Stickstoffgas bei 0° und 0,76 Met. Barometerstand, welche 0,14999 Grm. wiegen und 4,82 p. C. vom angewendeten Salze Stickstoff entsprechen.

Vergleichen wir nun die gefundenen Zahlen mit den nach der Formel  $Ka + (OsN + Os)$  berechneten, so ergiebt sich eine so

vollkommene Uebereinstimmung, dass die Abweichungen jedenfalls innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen.

In 100 Theilen.			
		Berechnet.	Gefunden.
1 Atom Kali	588,856	16,137	16,126
2 Atome Osmium	2485,248	68,105	67,900
2 Atome Stickstoff	175,060	4,797	4,820
4 Atome Sauerstoff	400,000	10,961	
	3649,164	100,000.	

*Osman-osmiumsaures Natron.*

Man kann dieses Salz in Auflösung zwar ebenfalls direct durch Behandlung von Osmiumsäure mit einem Gemenge von Aetzatronlauge und Ammoniak erhalten, allein es lässt sich seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht vom überschüssigen Natron trennen, und deshalb bereitet man es besser durch Zersetzung des frischbereiteten und noch feuchten Silbersalzes mit Chlornatrium. Man reibt das Silbersalz in einer Reibschale mit Chlornatriumlösung zusammen und setzt von letzterer so lange zu, bis die gelbe Farbe des osman-osmiumsauren Silbers fast vollständig in die weisse des Chlorsilbers übergegangen ist, worauf man filtrirt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdampfen lässt. Sie wird dabei zuerst sirupartig und erstarrt erst später zu einer aus ziemlich grossen prismatischen Krystallen bestehenden Masse, deren Form jedoch der kleinen Menge wegen, welche wir nur davon darstellten, sich nicht bestimmen liess. Sie enthalten Krystallwasser, welches sie bei vorsichtigem Erhitzen unter theilweisem Schmelzen bei einer Temperatur abgeben, bei welcher sich das Salz noch nicht zersetzt.

Das osman-osmiumsaure Natron ist sehr leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol viel leichter löslich als das Kalisalz.

*Osman-osmiumsaures Ammoniumoxyd.*

Wie wir bereits angeführt haben, reicht zur Bildung der Osman-Osmiumsäure die alleinige Einwirkung des Ammoniaks auf die Osmiumsäure hin; obgleich man aber auf diese Weise direct eine Auflösung von osman-osmiumsaurem Ammoniumoxyd erhalten kann, so gelingt es doch nicht, daraus das Salz in fester Form zu gewinnen. Abgesehen davon, dass die Bildung der Säure weniger schnell zu erfolgen scheint, als bei der gleichzeitigen Gegenwart

anderer starker Basen, so zersetzt sich die erhaltene Auflösung nach einiger Zeit fast immer, sowohl beim ruhigen Stehen, als auch beim Abdampfen über Schwefelsäure, und nur mit wenigen Tropfen ist uns die Abdampfung und Krystallisation des Salzes ohne Zersetzung gelungen. Man muss daher zu seiner Darstellung ebenfalls zur Zersetzung des Silbersalzes mittelst Salmiak seine Zuflucht nehmen, wodurch man eine Auflösung erhält, welche beim Abdampfen grosse Krystalle giebt. Diese sind wasserfrei und scheinen mit denen des Kalisalzes isomorph zu sein, zeichnen sich aber durch eine bei diesem nicht beobachtete, sehr ausgebildete gerade Abstumpfungsfäche der Endspitze aus. Beim Erhitzen bis  $+ 125^{\circ}$  zersetzen sie sich unter Verpuffung.

Das osman-osmiumsaure Ammoniumoxyd ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus letzterem nicht durch Aether gefällt; die alkoholische Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, und giebt mit Platinchlorid sogleich einen Niederschlag von Platinsalmiak, ohne dass anfangs eine Zersetzung der Säure stattfindet, welche erst nach einiger Zeit durch Bräunung der Flüssigkeit sich zu erkennen giebt.

#### *Osman-osmiumsaurer Baryt.*

Die Darstellung dieses Salzes gelang uns nicht direct, sehr leicht aber durch Zersetzung des Silbersalzes mittelst Chlorbaryum und Abdampfen über Schwefelsäure. Es krystallisirt leicht in gelben, glänzenden Nadeln von mehreren Linien Länge, löst sich ziemlich leicht in Wasser und verpufft ungefähr bei  $+ 150^{\circ}$ .

Die Analyse dieses Salzes lieferte folgende Resultate:

0,8735 Grm. gaben beim Fällen mit schwefelsaurem Natron  
0,318 schwefelsauren Baryt, welche 0,2086 Grm. oder  
23,88 p. C. Baryumoxyd entsprechen.

Es wurde ferner in eine Lösung von 0,8245 Grm. des Salzes Schwefelwasserstoff geleitet, dann Salzsäure zugesetzt, nach vollständig erfolgter Ausscheidung des Schwefelosmiums dieses auf einem gewogenen Filter gesammelt und der Gehalt desselben an Osmium auf die oben angegebene Weise bestimmt. Es wurden 0,5035 Grm. oder 61,07 p. C. Osmium erhalten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes erwärmt, dann der Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure ausgefällt, nach abermaligem Filtriren Platinchlorid zuge-

setzt und zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit einem Gemenge von Alkohol und Aether blieben dann 0,561 Grm. Platinsalmiak zurück, welcher 0,0352 Grm. oder 4,269 p. C. Stickstoff entspricht.

Diese Zahlen sind aber den aus der Formel  $\text{Ba} + (\text{OsN} + \overset{\dots}{\text{O}}\text{s})$  abgeleiteten hinreichend nahe, um sie als eine Bestätigung der Richtigkeit derselben anzusehen.

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 Atom Baryterde	955,290	23,789	23,88
2 Atome Osmium	2485,248	61,890	61,07
2 Atome Stickstoff	175,060	4,360	4,269
4 Atome Sauerstoff	400,000	9,961	
	4015,598	100,000.	

*Osman-osmiumsaures Zinkoxyd-Ammoniak.*

Mit dem Zinkoxyde bildet die Osman-Osmiumsäure ein leicht lösliches Salz, welches wir jedoch weder in fester Form dargestellt, noch einer nähern Untersuchung unterworfen haben. Es verbindet sich dasselbe aber mit Ammoniak zu einer in mehrfacher Hinsicht interessanten Doppelverbindung, welche wir hier beschreiben wollen.

Man erhält diese Verbindung direct, wenn man entweder Osmiumsäure in einer Auflösung eines Zinksalzes in Aetzammoniak auflöst, oder eine Auflösung von Osmiumsäure in Ammoniak mit einer Auflösung eines Zinksalzes versetzt, wobei sie sich sehr bald als hellgelbes krystallinisches Pulver ausscheidet, welches man von der Mutterlauge durch Auswaschen mit Ammoniak trennt. Man kann sie aber auch sehr leicht auf indirectem Wege darstellen, z. B. aus dem osman-osmiumsauren Kali, wenn man eine Auflösung desselben zuerst mit überschüssigem Ammoniak und dann mit einem Zinksalze versetzt; aus einer Auflösung des Silbersalzes in Ammoniak durch Zusatz einer Zinklösung, oder endlich durch Versetzen einer Auflösung von osman-osmiumsaurem Zinkoxyd mit Ammoniak.

Die so erhaltene Verbindung ist sehr beständig, lässt sich ohne Ammoniakverlust an der Luft trocknen und ohne Zersetzung aufbewahren. In Ammoniak ist sie, wie schon aus ihrer Bildung sich ergibt, fast unlöslich, durch Wasser wird sie aber schon in der Kälte zersetzt; beim Kochen mit Wasser zerlegt sie sich voll-

ständig auf die Weise, dass die Hälfte ihres Ammoniakgehalts entweicht, alles Zinkoxyd sich ausscheidet und eine Lösung von osman-osmiumsaurem Ammoniumoxyd entsteht, aus welcher man durch Kochen mit Aetzkali noch eben so viel Ammoniak austreiben kann, als vorher beim Kochen mit blossem Wasser fortgegangen war. Bis zu  $+ 150^\circ$  ungefähr erhitzt, verpufft sie.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurden folgende Resultate erhalten:

0,7285 Grm. der lufttrocknen Verbindung gaben 0,0895 Grm. oder 12,28 p. C. Zinkoxyd und 0,989 Grm. Platinsalmiak, welcher 0,0754 Grm. oder 10,35 p. C. Ammoniak entspricht. Darnach besteht diese Verbindung aus 1 Atom osman-osmiumsaurem Zinkoxyd und 2 Atomen Ammoniak und entspricht der Formel  $Zn + (Os\overset{N}{+} + \overset{O}{s}) + 2\overset{N}{H}_3$ .

		In 100 Theilen.	
		Berechnet.	Gefunden.
1 Atom Zinkoxyd	506,591	12,69	12,28
1 Atom Osman-Osmiumsäure	3060,308	76,65	
2 Atome Ammoniak	425,000	10,65	10,35
	3991,899	100,00.	

Eine ganz ähnliche Verbindung mit dem Ammoniak bildet auch das osman-osmiumsaure Cadmiumoxyd.

*Osman-osmiumsaures Bleioxyd.*

Eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wird durch eine concentrirte Lösung von osman-osmiumsaurem Kali nicht gefällt, und erst nach längerem Stehen bilden sich darin einzelne Krystalle, welche sich jedoch ihrer geringen Beständigkeit wegen nicht untersuchen liessen. Eine mehr beständige Verbindung erhält man, wenn man einer weingeistigen Lösung des Natron- oder Ammoniaksalzes eine Lösung von neutralem salpetersaurem Bleioxyd zusetzt, wodurch eine bedeutende Menge eines gelben krystallinischen Niederschlages entsteht, welcher beim Auswaschen sehr rasch seine Farbe in eine dunkle, schwärzliche umwandelt und also wenigstens eine oberflächliche Zersetzung erleidet. Bei einer damit angestellten Untersuchung wurden darin 46,19 p. C. Bleioxyd gefunden, eine Menge, welche mit der nach der Formel  $Pb_2 + (Os\overset{N}{+} + \overset{O}{s})$  berechneten, für deren Richtigkeit wir jedoch keine weiteren Beweise anführen können, ziemlich nahe übereinstimmt.

Mit neutralem essigsaurem Bleioxyd geben die Auflösungen osman-osmiumsaurer Salze einen nicht krystallinischen Niederschlag, welcher anfangs schmutzig gelb ist, bald aber unter Freiwerdung von Osmiumsäure eine purpurrothe Farbe annimmt und sich in diesem Zustande in Säuren lösen und durch Ammoniak scheinbar unverändert wieder abscheiden lässt.

Setzt man zu einer Lösung von osman-osmiumsaurem Kali eine Lösung von Chlorblei hinzu, oder auch zuerst eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd und dann einen Tropfen Salzsäure, so bildet sich nach und nach ein krystallinischer gelber Niederschlag, welcher aus einer Verbindung von Chlorblei mit osman-osmiumsaurem Bleioxyd in gleichen Aequivalenten besteht.

*Osman-osmiumsaurer Quecksilberoxydul.*

Dieses Salz scheidet sich als hellgelber, nicht krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von osman-osmiumsaurem Kali durch salpetersaures Quecksilberoxydul fällt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich aber in Salpetersäure, und zerlegt sich mit Chlormetallen ganz so wie das Silbersalz. Von allen übrigen von uns untersuchten osman-osmiumsauren Salzen zeichnet es sich dadurch aus, dass es in höherer Temperatur nicht verpufft, sondern selbst bei raschem Erhitzen sich unter starkem Geruche nach Osmiumsäure ruhig verflüchtigt.

*Osman-osmiumsaurer Quecksilberoxyd.*

Wenn man osman-osmiumsaures Silberoxyd durch eine Sublimatlösung zersetzt, so erhält man eine Auflösung dieses Salzes, aus welcher sich bald prismatische Krystalle absetzen. Sowohl die Auflösung aber als auch die Krystalle zersetzen sich bald unter Schwärzung und Entwicklung von Osmiumsäure, und es ist uns nicht gelungen, dieser Zersetzung Einhalt zu thun.

Versetzt man eine mit Sublimatlösung vermischte Lösung von osman-osmiumsaurem Kali mit Ammoniak, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag, wahrscheinlich osman-osmiumsaurer Quecksilberoxyd-Ammoniak, aus, welcher jedoch ebenfalls nur wenig beständig ist.

*Osman-osmiumsaures Silberoxyd.*

Direct kann man dieses Salz auf die Weise erhalten, dass man entweder in einer Auflösung eines Silbersalzes in Ammoniak Osmiumsäure auflöst und sie dann mit Salpetersäure übersättigt, oder indem man einer Auflösung von Osmiumsäure in Ammoniak zuerst Salpetersäure im Ueberschusse und dann Silberlösung zusetzt. Indirect erhält man es durch Fällen auflöslicher osman-osmiumsaurer Salze mit einer Silberlösung.

Das osman-osmiumsaure Silberoxyd bildet ein citronengelbes krystallinisches Pulver, welches in Wasser und in kalter Salpetersäure äusserst schwer löslich, in Ammoniak dagegen leichter löslich ist und aus dieser Lösung in Verbindung mit Ammoniak erhalten werden kann. Es lässt sich beim Ausschlusse des Lichtes unter der Luftpumpe über Schwefelsäure trocknen, ohne sich zu schwärzen; bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich jedoch auch beim Ausschlusse des Lichtes unter Schwärzung und Freierdung von Osmiumsäure. Bis gegen  $+ 80^{\circ}$  C. erhitzt, zersetzt es sich plötzlich unter heftiger Detonation, und auch durch einen Schlag auf dem Ambos findet auf gleiche Weise eine Zersetzung statt; eine sehr heftige Detonation erfolgt ferner, wenn man über das trockene Salz einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Durch Salpetersäure wird es in der Wärme sehr leicht zersetzt, wobei die Flüssigkeit anfangs eine braune Farbe annimmt, nach und nach aber unter fortwährendem Entweichen von Osmiumsäure wieder farblos wird.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

- I. 1,5195 Grm. wurden in einer Retorte mit Salpetersäure übergossen und damit bis zur Entfernung aller Osmiumsäure destillirt, worauf der Rückstand mit Wasser verdünnt und durch Salzsäure gefällt wurde. Es wurden 0,603 Chlorsilber erhalten, welches 0,4875 Grm. oder 32,083 p. C. Silberoxyd entspricht.
- II. 1,155 Grm. des Salzes wurden mit Wasser angerührt, darauf verdünnte Salzsäure zugesetzt und dieses Gemenge bis zur vollkommenen Zersetzung des Silbersalzes in gelinder Wärme digerirt. Es wurden 0,458 Grm. Chlorsilber erhalten, welches 0,3703 Grm. oder 32,060 Silberoxyd entspricht.



III. 0,906 Grm. Salz, auf dieselbe Weise wie II. behandelt, gaben 0,360 Grm. Chlorsilber, welches 0,2911 Grm. oder 32,130 p. C. Silberoxyd entspricht.

Die Mittelzahl aus diesen drei Silberbestimmungen giebt 32,091 Silberoxyd.

Aus der von III. abfiltrirten Flüssigkeit, welche die Osman-Osmiumsäure noch in unzersetztem Zustande enthielt, wurde das Osmium durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Menge des in dem erhaltenen Schwefelosmium enthaltenen Osmiums auf die bereits angegebene Weise ausgemittelt. Die angewendeten 0,906 Silbersalz gaben 0,4984 Grm. oder 55,011 p. C. Osmium.

Eine Vergleichung dieser gefundenen Zahlen mit den nach der Formel  $\text{Ag} + (\text{OsN} + \text{Os})$  berechneten ergiebt eine so nahe Uebereinstimmung, als man sie nur wünschen kann.

In 100 Theilen.			
		Berechnet.	Gefunden.
1 Atom Silberoxyd	1449,660	32,15	32,091
2 Atome Osmium	2485,248	55,10	55,011
2 Atome Stickstoff	175,060	3,88	
4 Atome Sauerstoff	400,000	8,87	
	4509,968	100,00	

### XIII.

## Ueber Doppelcyanüre.

Von

**J. H. Monthiers.**

*(Journ. de Chim. et de Phys. Avril 1847.)*

Der Verfasser stellte es sich zur Aufgabe, im Folgenden einige neue Beobachtungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Doppelcyanüre zusammenzustellen.

#### *Cyaneisen-Kupfer-Ammoniak.*

Es ist bekannt, dass die Auflösungen der Metalle im Allgemeinen alle durch Kaliumeisencyanür gefällt werden und dass ein Aequivalent des Alkalimetalls durch ein Aequivalent des schweren