

Über das Osmium, seine analytische Bestimmung, seine Oxyde und seine Chloride.

Von

OTTO RUFF und FERD. BORNEMANN.

In dem Wunsch, auch das Osmium in den Kreis unserer Untersuchung über die Fluoride negativerer Elemente hereinzuziehen, haben wir diesem Element und seinen Verbindungen unsere Aufmerksamkeit zugewandt. Leider fanden wir die Methoden zur analytischen Bestimmung des Osmiums in Lösung so wenig brauchbar für unseren Zweck und die Darstellung seiner Oxyde und Chloride so wenig durchgearbeitet, daß wir uns entschlossen, erst diese zu studieren, ehe wir der Darstellung der Fluoride näher traten, über die wir in einer späteren Abhandlung berichten werden.

Die zur Zeit beste Methode zur Bestimmung des Osmiums ist für die Mehrzahl seiner Verbindungen die Reduktion dieser Verbindungen auf trockenem Wege durch Erhitzen im Wasserstoffstrom; bei Oxyden wird dabei nach dem Vorschlag von MORAHT und WISCHIN¹ hinter das Schiffchen eine zum Glühen erhitzte Kupferspirale eingeschaltet.

Liegen nicht feste Stoffe, sondern Lösungen von Osmiumsalzen vor, in denen das Osmium bestimmt werden muß, so hat man die Wahl zwischen einer ganzen Anzahl von Methoden, und zwar gewichts- wie maßanalytischer. Eine Prüfung der bisher bekannt gewordenen gewichtsanalytischen Methoden haben PAAL und AMBERGER² unternommen und dabei den Beweis geführt, daß einige dieser Methoden bei Verwendung von Osmiumsäurelösungen mit dem einzigen Zweck der Bestimmung des Osmiums, zwar zum Ziele führen, aber einen erheblichen Aufwand an Zeit und Geduld erfordern. Es beruhen diese Methoden auf der Reduktion des Osmiumtetroxyds in saurer oder alkalischer Lösung mit Alkohol, Formaldehyd oder Hydrazin zu Osmiumdioxyd. Das Osmiumdioxyd wird dabei in sehr fein verteilter Form, zum Teil von kolloidaler Beschaffenheit, er-

¹ *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 153.

² *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 1378.

halten, so daß dessen Trennung von der Lösung außerordentlich erschwert ist. Diese Schwierigkeit machte sich in unserem Falle, wo im Filtrat meist noch das Halogen bestimmt werden mußte, natürlich besonders unangenehm bemerkbar. Es gelang uns, dieser Schwierigkeit zum Teil dadurch zu begegnen, daß wir das etwa kolloidal durch das Filter gehende Osmiumdioxyd aus dem Filtrat durch Erzeugung eines Bariumsulfatniederschlages entfernten, der es mit niederrifs, und sie vollständig zu überwinden dadurch, daß wir die alkalische Lösung, aus der wir das Osmiumdioxyd durch Erhitzen mit etwas Alkohol oder Formaldehyd ausgeschieden hatten, vor dem Abfiltrieren des Niederschlages neutral machten und dann noch längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzen. Es scheint uns mit diesem Kunstgriff eine wesentliche Vereinfachung der Osmiumbestimmung gelungen zu sein.

Das maßanalytische Verfahren nach KLOBBIE¹ haben wir für die Bestimmung kleinerer Osmiummengen in Osmiumtetroxydlösungen ziemlich brauchbar gefunden und nur insofern etwas zu ergänzen gesucht, als wir für dasselbe ein einwandsfreies Verfahren zur Überführung von Osmium und Osmiumoxyden in reines Osmiumtetroxyd auf unserem Wege ausarbeiteten. Das Verfahren beruht auf der Oxydation der osmiumhaltigen Niederschläge mit konzentrierter Schwefelsäure und Chromtrioxyd zu Osmiumtetroxyd bei ca. 120° und unter Durchleiten von reinem Sauerstoff durch die Mischung; das Osmiumtetroxyd wird auf solche Weise ohne jede Verunreinigung verflüchtigt und kann in Vorlagen aufgefangen und nach KLOBBIE bestimmt werden.

Da für unsere Zwecke eine Bestimmung der Oxydationsstufe der Osmiumverbindungen von Bedeutung war, haben wir uns auch mit der Titration dieser Verbindungen und derjenigen des Osmiums selbst mit Kaliumpermanganat befaßt. Eine solche führt bei den aus fast allen Osmiumverbindungen erhältlichen Oxyden in schwefelsaurer oder stark flusssäurer Lösung recht gut zum Ziele, gibt aber bei direkter Oxydation der Halogenosalze und Osmiate Mischfarben, welche die Erkennung eines scharfen Endpunktes fast unmöglich machen.

Unser Permanganatverfahren erlaubte uns die Bestimmung der Oxydationsstufe der Oxyde, welche bei der Zersetzung der Chlorosalze mit Alkalien und des Kaliumosmiats erhalten werden. Es zeigte sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von PAAL

¹ *Kon. Akad. Wetensch.* 4 (1898), 5; *Centrbl.* 1898 II, 65, Amsterdam.

und AMBERGEB (l. c.), daß bei Verwendung der verschiedenen Reduktionsmittel, wie des Alkohols, Formaldehyds und Hydrazins, Osmiumtetroxyd nur bis zum Osmiumdioxyd reduziert wird. Dagegen fanden wir erhebliche Widersprüche mit den von MORAHT und WISCHIN¹ über die Osmiumsäure mitgeteilten Beobachtungen. Letztere hatten beim Erhitzen von etwas alkoholhaltigen Kaliumosmiatlösungen in reinem Wasser ein Oxyd erhalten, das sie als Osmiumsäure H_2OsO_4 beschrieben. Eine Nachprüfung ihrer Versuche ergab, daß zwar beim Erhitzen von Kaliumosmiat mit weniger Wasser (ca. 50 ccm auf 1 g Kaliumosmiat) mehr oder minder stark alkalihaltige Produkte erhalten werden, die ihrer Oxydationsstufe nach mehr oder weniger sechswertiges Osmium enthalten können, daß aber bei Verwendung größerer Wassermengen (1:2000) und bei wiederholtem Dekantieren, bis alles Alkali aus dem Oxyd entfernt ist (ca. 8 Mal.), allein Osmiumdioxyd das Endprodukt ist. Arbeitet man statt mit reinem Wasser, das infolge der Zersetzung des Osmiats rasch alkalisch wird, in saurer, selbst sehr schwachsaure Lösung, so entsteht wiederum nicht Osmiumsäure, sondern genau soviel Osmiumtetroxyd, das abdestilliert werden kann, wie Osmiumdioxyd.²

Das Osmiumdioxyd läßt sich so leicht rein erhalten und in metallisches Osmium überführen, daß eine Bestimmung des Atomgewichtes des Osmiums auf diesem Wege wohl möglich sein dürfte und von dem einen von uns auch in Aussicht genommen worden ist.

Das interessanteste Ergebnis unserer Untersuchung fand sich beim Studium der Chloride des Osmiums; es werden deren in der Literatur gewöhnlich drei beschrieben; ein Osmiumtetrachlorid, ein Osmiumtrichlorid und ein Osmiumdichlorid, obwohl keine dieser Verbindungen bis jetzt in reiner Form dargestellt worden ist und die Existenz aller drei lediglich indirekt, zum Teil aus der Analyse von Gemischen, zum Teil auf Grund von Analogien mit den übrigen Chloriden der Platinmetalle gefolgert wurde.³ Es gelang uns, Verfahren zu finden, nach denen sich die drei Chloride wirklich darstellen lassen; die Eigenschaften dieser Chloride entsprachen nun aber keineswegs denjenigen der Literaturpräparate; so stehen z. B. unsere Beobachtungen über die Schwerlöslichkeit des Tetrachlorids und

¹ *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 153.

² Es steht dieser Befund im Einklang mit den mehr qualitativen Beobachtungen von FRÉMY und von CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* **33**, 407; **34**, 308. 420.

³ BERZELIUS, *Ann. Chim. Phys.* **40** (1829), 259. — CLAUS, *Bull. Ak. Petersb.* **6** (1863), 146. — MORAHT und WISCHIN, *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 153.

Dichlorids und über die Leichtlöslichkeit des Trichlorids in Wasser, die Löslichkeit der beiden letzteren in Alkalihydroxydlösung und über die äußere Beschaffenheit aller drei in direktem Widerspruch mit den bisherigen Annahmen.

Das Osmiumtetrachlorid verhält sich gegen kaltes Wasser ganz ähnlich wie das Platintrichlorid, das sich nach den Untersuchungen von WÖHLER und MARTIN¹ darin erst nach einigen Tagen löst und dabei teilweise als solches in Lösung geht, teilweise unter Bildung von Oxyd und Salzsäure hydrolytisch gespalten wird. Es entsteht bei langsamem Abkühlen der braungelben, bei direktem Chlorieren des Osmiums auftretenden Dämpfe in Form schwarzer metallglänzender spröder Krusten und sublimiert bei Atmosphärendruck, ohne vorher zu schmelzen. Bei rascherem Abkühlen der Dämpfe tritt gleichzeitig Osmiumtrichlorid auf. Frei von Osmiumtetrachlorid erhält man das Trichlorid durch Zersetzen des Ammoniumhexachloroosmiats mit Chlor als tief braun gefärbtes Pulver, das im Gegensatz zu dem vorigen in Wasser leicht löslich ist und in solcher Lösung durch Erhitzen mit Alkohol oder Formaldehyd nicht reduziert werden kann. Es bildet mit Alkalichloriden braune, zurzeit noch nicht näher studierte Doppelsalze.

Das etwas heller gefärbte, gleichfalls braune Osmiumdichlorid läßt sich aus dem vorhergehenden durch Erhitzen unter vermindertem Druck bereiten und ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Es verhält sich in dieser Beziehung ähnlich, wie das Platindichlorid, das bis jetzt das einzige bekannte, in Wasser unlösliche Dichlorid der Platinreihe war.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung fortzusetzen.

I. Experimentelles.

1. Ausgangsmaterialien.

Als Ausgangsmaterial für unsere Arbeit diente uns ein aus eisengrauen, schwammig porösen Krümeln bestehendes Metall, beim Verglühen im Sauerstoffstrom 1.88% Rückstand hinterließ; der Rückstand bestand der Hauptsache nach aus Eisenoxyd. Ein zweites, reaktionsfähigeres und noch reineres Präparat stellten wir uns durch Reduktion von Osmiumdioxyd im Wasserstoffstrom her,

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909), 3960.

für dessen Darstellung im II. Teil dieser Arbeit die vorteilhaftesten Arbeitsbedingungen gegeben werden.

Die zur Verwendung gelangenden Gase, Wasserstoff und Chlor, wurden stets sorgfältig gereinigt und getrocknet. Das Chlor wurde vor dem Gebrauch außerdem erst verflüssigt. Die nötige Gleichmäßigkeit des Gasstromes liefs sich durch geeignete Handhabung der Kühlung des flüssigen Chlors leicht erreichen.

Das Kaliumhexachloroosmeat K_2OsCl_6 , und Ammoniumhexachloroosmeat $(NH_4)_2OsCl_6$, stellten wir uns nach SEUBERT¹ aus Natriumhexachloroosmiat her. Das Kaliumsalz erhielten wir schon nach der ersten Fällung für unsere Zwecke (Darstellung von OsO_2 und analytische Bestimmung von Os neben Cl) genügend rein und in einer Ausbeute von ca. 90% der theoretischen.

0.2414 g Substanz ergaben 0.0864 K_2SO_4 ; 0.0956 Os; 0.2846 AgCl und 0.1380 AgCl (aus KCl).

Ber. für K_2OsCl_6 : 16.24 % K; 39.62 % Os; 29.42 % Cl_4 ; 14.72 % Cl_2 .

Gef.: 16.07 % K; 39.60 % Os; 29.15 % Cl_4 ; 14.14 % Cl_2 .

Das Ammoniumsalz enthielt nach der ersten Fällung noch erhebliche Mengen Chlornatrium und mußte daher erst umkrystallisiert werden. Da dies aus der heißen Lösung nach der SEUBERTSchen Vorschrift nur bei gleichzeitiger geringfügiger Zersetzung des Salzes unter Ausscheidung von Osmiumdioxid möglich war und ein Gehalt an Sauerstoff für unsere Zwecke (Darstellung von $OsCl_3$) ebenso schädlich war, wie ein solcher an Alkalichlorid, zogen wir vor, uns erst eine kalt gesättigte Lösung zu bereiten und das Doppelsalz aus dieser durch Aussalzen mit gesättigter Ammoniumchloridlösung zu fällen.

Eine Bestimmung der Löslichkeit des Ammoniumhexachloroosmeats in Wasser ergab, daß sich bei etwa 17° C in 100 g Wasser gerade 1 g des Salzes löst; dementsprechend wurde je 1 g des Salzes mit 100 g Wasser in der Schüttelmaschine zur Lösung gebracht und alsdann wurden zu der durch Asbest vorher klar filtrierten Lösung unter Kühlung in Eis 100 ccm einer kalt gesättigten Ammoniumchloridlösung hinzugegeben. Die Ausbeute an umkrystallisiertem Salz betrug ca. 87 % des ursprünglichen Salzes.

0.2910 g Substanz ergaben 0.1258 g Os entsprechend 43.23 % Os (ber. 43.43 %).

Kaliumosmeat $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$. Beim Arbeiten, insbesondere der Reinigung, nach dem üblichen Verfahren liefsen sowohl die Aus-

¹ *Lieb. Ann.* 261 (1891), 260.

beuten an Salz, wie auch die Reinheit desselben zu wünschen übrig. Das folgende Verfahren lieferte uns ein sehr reines Salz in guter Ausbeute:

2 g Osmium wurden mit 5 g Kaliumhydroxyd und 3 g Kaliumnitrat im Silbertiegel bis zum ruhigen Fließen der sich bildenden Schmelze erhitzt; die braune Schmelze wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst (ca 50 ccm) und aus der Lösung das Osmiat durch Zusatz etwa des doppelten Volums Alkohol gefällt. Zur Reinigung wurde das so erhaltene, in trockenem Zustande nicht rein violette, sondern grauviolette Salz in einem mit aufgeschliffenem Gaszu- und Ableitungsrohr und einer an letztere sich anschließenden Vorlage versehenen Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt mit Chromtrioxyd (ca. 5 g) und konzentrierter Schwefelsäure unter Durchleiten von Sauerstoff auf etwa 120° erhitzt. Das übergehende Osmiumtetroxyd wurde in der Vorlage in reinster 10%iger Kalilauge aufgefangen. Das Osmiat krystallisierte aus dieser nach Zugabe eines gleichen Volums Alkohol in völlig reiner Form. Es wurde nach 1 Stunde abfiltriert, erst mit 50%igem und dann mit reinem Alkohol gewaschen und schliesslich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute ca. 80% der Theorie. Auch bei diesem Salz ist, wie bei dem vorgenannten, ein Umkrystallisieren aus heissem Wasser der leichten Zersetzlichkeit halber nicht ratsam.

II. Analytisches.

Gewichtsanalytische Methoden.

In allen Fällen, wo es irgend angängig war, bestimmten wir das Metall durch Reduktion seiner Verbindungen im Wasserstoffstrom; soweit es sich dabei um Chlorverbindungen handelte, konnte gleichzeitig auch die gebildete Salzsäure in einer mit Silbernitrat beschickten Vorlage aufgefangen und das Chlor als Chlorsilber bestimmt werden.

Bei der Analyse von Oxyden schalteten wir nach dem Vorschlag von MORANT und WISCHN hinter das das Oxyd enthaltende Schiffchen eine zum Glühen erhitzte Kupferspirale, um das etwa durch innere Umsetzung bzw. Reaktion mit Wasserdampf aus dem Oxyd gebildete Osmiumtetroxyd zu reduzieren. Frisch gefälltes hydratisches Osmiumdioxyd und besonders auch das aus Ammoniumhexachloroosmeat erhältliche stickstoffhaltige Dioxyd lassen sich jedoch durch direktes Erhitzen im Wasserstoffstrom weder entwässern noch reduzieren, da bei ungefähr 100—150° die Wasserabspaltung explosionsartig erfolgt. Solche Oxyde haben wir in Röhren eingeschmolzen und diese durch

Eintauchen in ein 200° heißes Schwefelsäurebad erhitzt, bis die Zersetzung des Oxydhydrats erfolgt war. Darauf wurden die Röhren durch Eintauchen in flüssige Luft oder in eine Alkohol-Kohlensäure-Kältemischung soweit abgekühlt, daß beim Öffnen keine Verluste durch Verdampfen des gebildeten Wassers und Tetroxyds zu befürchten waren. Das geöffnete Röhren wurde sodann in ein Platinblech eingewickelt (um das Anschmelzen zu vermeiden) und mit diesem in ein weiteres Rohr eingeschoben, worauf dessen Inhalt in der üblichen Weise im Wasserstoffstrom reduziert werden konnte.

Einige unserer Chloride und die Fluoride ließen sich auf solche Weise nicht analysieren, mußten vielmehr zunächst in Wasser bzw. in Alkalihydroxydlösung eingetragen werden. Wenn man nun die alkalische Lösung nach Zusatz einer kleinen Menge Alkohol oder eines anderen Reduktionsmittels kochte, so schied sich gewöhnlich wohl der größere Teil des Osmiums in Form von alkalihaltigem Oxydhydrat als schwarze Flocken aus, ein anderer Teil jedoch ging meist kolloidal in Lösung, was sich schon an der gelben bis bräunlichen Farbe des Filtrats erkennen ließ. Das kolloidal gelöste Metall aus dieser Lösung zu entfernen, war aber für die Bestimmung des Chlors darin unerläßlich. Das Abfiltrieren des Niederschlages ging außerordentlich langsam von statten und beim Auswaschen des alkalihaltigen Osmiumoxyds mit verdünnter Schwefelsäure gingen erneut geringe Mengen Oxyd kolloidal in Lösung; diese konnten nur durch anhaltendes Kochen der Filtrate unter Zusatz von Alkohol zurückgewonnen werden. Dadurch reicherten sich wieder die Filtrate in zu großen Mengen an, so daß Verluste an Osmium wie an Chlor unvermeidlich waren und die Beendigung der Analyse selbst bei Verzicht auf besondere Exaktheit viel Zeit und Geduld in Anspruch nahm.

Die Ausführung einer Totalanalyse eines Osmiumchlorids gelang uns zuerst einigermaßen befriedigend unter folgenden Bedingungen:

Das Chlorid wurde in einem Gemisch von Natronlauge und Alkohol, dem einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt waren, gelöst und ca. 1 Stunde gekocht; die überstehende Lösung zeigte sich dann noch schwach rotbraun gefärbt. Der Oxydniederschlag wurde auf einem Filtrierröhrchen gesammelt und mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen. Hierbei ergaben z. B. 0.0700 g eines Chlorids nur 0.0310 g Osmium = 44.29 %, während dem Chlorgehalt nach 61.35 % zu erwarten waren; der Rest war kolloidal im Filtrat geblieben, das außerdem noch das Alkalichlorid neben überschüssiger Natronlauge und Alkohol enthielt. Das gesamte Filtrat wurde in einem Kolben mit Rückflußkühler, auf den ein Tropftrichter aufgesetzt war, zum Sieden erhitzt. Durch den Trichter wurde nun erst ein Gemisch von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung, 10 % iger Schwefelsäure und Alkohol bis zur schwachsauren Reaktion

eingeführt und dann eine kalt gesättigte Bariumnitratlösung (9.2 % bei 20°) tropfenweise (ca. 1—2 cem) zugegeben. Das gebildete Bariumsulfat rifs das noch gelöste Osmiumdioxyd mit nieder und setzte sich schnell ab; es war durch das mitgerissene Oxyd grau gefärbt; die Lösung war farblos. Das Bariumsulfat wurde nun auf einem Goochtiiegel gesammelt, mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen und darauf in einem mit Alkoholdämpfen beladenen Kohlensäurestrom unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis ca. 200° getrocknet, hierauf in reiner Kohlensäure auf 250—300° erhitzt und zur Wägung gebracht. Es enthielt nun das Osmium als Osmiumdioxyd (s. u.). Um dessen Menge zu bestimmen, wurde der Goochtiiegel in gleicher Weise in einem Strom von mit Salpetersäuredämpfen beladener Luft erhitzt, bis das Bariumsulfat rein weiß war, also alles Osmium als Tetroxyd verflüchtigt war und dann wieder gewogen. Es dauerte dies stets nur wenige Minuten, da die nitrosen Gase bedeutend stärker oxydierend wirkten als reiner Sauerstoff. Im erwähnten Falle ergab diese Methode eine nachträgliche Fällung von 0.0146 g OsO_2 , was 0.0125 g Os entsprach. Die gesamte Osmiummenge war demnach 0.0310 + 0.0125 = 0.0435 g entsprechend 62.14 % Os. (Anstatt 61.85 %). Im Filtrat, das mit dem Inhalt der Verlage vereinigt worden war, wurde dann das Chlor in bekannter Weise bestimmt. Leerversuche an reinem Bariumsulfat unter gleichen Bedingungen ergaben, daß das Bariumsulfat bei der eben beschriebenen Behandlung keinerlei Veränderungen erleidet.

Eine erhebliche Vereinfachung der Analyse ergab sich nun durch die Beobachtung, daß die Bildung kolloidaler Lösungen gänzlich vermieden werden kann, wenn man nur Sorge trägt, daß die alkalischen bzw. sauren alkoholhaltigen Osmiumlösungen während des Erhitzens auf dem Wasserbad völlig neutral gemacht werden. Die Erscheinung ist eine ähnliche wie diejenige, welche bei der Fällung der Kieselsäure beobachtet wird, die auch nur aus völlig neutraler Lösung quantitativ ausgeschieden werden kann.

Wir verfahren daher jetzt wie folgt:

Das Chlorid oder Fluorid wird in wenig überschüssige, aber völlig reine und etwas Alkohol haltende Lauge eingetragen und in einer Platinschale oder einem sehr widerstandsfähigem Becherglas¹ auf dem Wasserbad erhitzt; das überschüssige Alkali wird nach Zugabe von Phenolphthaleinlösung in der Hitze mit etwa zweifach normaler Schwefelsäure bzw. Salzsäure der Art neutralisiert, daß die Lösung auch bei längerem Erhitzen farblos bleibt. Das Osmiumdioxyd scheidet sich dann in Flocken, offenbar als Gel rasch ab, die überstehende Lösung ist farblos. Da das Osmiumdioxyd nach dem Abfiltrieren in dieser Form ein Trocknen bei höherer Temperatur nicht ertragen würde, ohne sich zwischen 100 und 150° explo-

¹ Etwa in die Lösung gelangende Kieselsäure würde mit dem Dioxyd ausgeschieden.

sionsartig zu zersetzen, wird es noch ca. 6 Stunden weiter auf dem Wasserbad erhitzt und erst dann auf Asbestfiltrerröhrchen¹ abfiltriert; auf diese gibt man erst die klare Lösung und dann den Niederschlag auf und kann so in kurzer Zeit das Abfiltrieren und Auswaschen beenden. Der Niederschlag wird in einem mit Alkoholdämpfen beladenen Kohlensäurestrom im Luftbad allmählich auf 150° und dann im reinen Kohlensäurestrom auf 250° erhitzt und schliesslich als Osmiumdioxyd gewogen. Das Dioxyd ist frei von Chlor und Alkali. Eine ergänzende Bestimmung läfst sich durch Reduktion dieses Oxyds zum Metall bei Rotglut im Wasserstoffstrom erreichen.

Beleganalysen.

1. 0.3036 g Kaliumhexachloroosmeat (K_2OsCl_6) ergaben 0.1412 g OsO_2 , entsprechend 39.83% Os.

Dieselbe Substanz, im Wasserstoffstrom reduziert, ergab nach dem Auslaugen des Kaliumchlorids in 0.3496 g Substanz 0.1384 g Os, entsprechend 39.59% Os (berechnet 39.62%).

2. 0.3012 g Kaliumosmiat ($K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$) ergaben 0.1828 g OsO_2 , entsprechend 51.98% Os. (Das Salz wurde ohne Zusatz von Natronlauge zersetzt.)

Dieselbe Substanz im Wasserstoffstrom reduziert, ergab nach dem Auslaugen des KOH in 0.3124 g Substanz 0.1607 g Os, entsprechend 51.44% Os (berechnet 51.73%).

3. 0.3100 g Ammoniumhexachloroosmeat ($(NH_4)_2OsCl_6$) ergaben 0.1582 g OsO_2 , entsprechend 43.71% Os. (Das Ammoniak wurde durch zweimaliges Eindampfen der Salzlösung mit Natronlauge in einer Platinschale erst entfernt.)

Dieselbe Substanz, im Wasserstoffstrom reduziert, ergab in 0.2910 g Substanz 0.1258 g Os, entsprechend 43.23% Os (berechnet 43.43% Os).

4. Chloridgemisch: 0.0826 g Substanz ergaben 0.0590 g OsO_2 bzw. 0.0504 g Os und 0.1292 g AgCl, entsprechend 38.68% Cl und 61.02% Os (Sa. 99.70%).

¹ Mit Rücksicht auf die intensive Wärmeentwicklung, welche mit der Wasserabspaltung verbunden ist und gelegentlich sogar unter Erglühen eine Zerstäubung des Oxyds veranlaßt, besonders bei Oxyd aus $(NH_4)_2OsCl_6$, haben wir unsere ca. 20 cm langen Filtrerröhrchen 1½ cm oberhalb der Einschnürung mit einer ca. 30 ccm fassenden Erweiterung versehen, in der die sich plötzlich entwickelnden Wasserdämpfe sich verteilen und abkühlen können, ehe sie den oberen Verschluss mit dem Gaszuleitungsrohr erreichen.

Mikroanalytische Methoden.

1. Nach KLOBBE

werden die Lösungen von Osmiumtetroxyd durch Zusatz von Jodkalium und Schwefelsäure zersetzt; dabei entsteht eine braungrüngefärbte Lösung, die einerseits freies Jod und andererseits ein grünes Osmiumjodid enthält. Die Menge des ausgeschiedenen Jods läßt sich trotz der starken Färbung titrimetrisch mit Thiosulfatlösung bestimmen, indem man sie auf einer Porzellanplatte mit Stärkelösung tüpfelt. Der Endpunkt ist freilich nicht sehr scharf. Auf 1 Mol Osmiumtetroxyd werden vier Äquivalente Jod frei gemacht. Die Methode erfordert reine Osmiumtetroxydlösungen.

Um auch die niederen Oxyde in solche überzuführen, verfahren wir wie folgt:

Das Oxyd wurde mit ca. 20 ccm 10%iger Schwefelsäure und 3 g Chromtrioxyd in ein Glaskölbchen gebracht, in dessen Hals ein fast bis zum Boden reichendes Gaseinleitungsrohr, sowie ein Ableitungsrohr eingeschliffen waren. An das Ableitungsrohr war wiederum eine mit 20%iger Kalilauge beschickte Vorlage ebenfalls mit Glaschliff angeschlossen. Das Kölbchen wurde nun im Schwefelsäurebad langsam bis auf etwa 120° Aufsentemperatur erhitzt und blasenweise reiner Sauerstoff durchgeleitet. Das gebildete Osmiumtetroxyd setzte sich zuerst im Ableitungsrohr in Form der bekannten weißen Nadeln ab und gelangte dann allmählich in die vorgelegte Lauge, die dadurch tiefbraun gefärbt wurde. Nach etwa einer halben Stunde war die Oxydation vollendet und es war nach erneuter Zugabe von Chromtrioxyd unter Vorlage frischer Lauge keine weitere Bildung von Osmiumtetroxyd mehr festzustellen.

Die alkalische Tetroxydlösung wurde unter Kühlung in Eis vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, dann wurde Jodkaliumlösung zugesetzt, und die Lösung mit wenig 5%iger Schwefelsäure angesäuert. Die Kühlung war deshalb notwendig, weil bei dem Versetzen der stark alkalischen Lösung mit Säure die Wärmeentwicklung leicht Veranlassung zur Zersetzung von Jodwasserstoff und Verflüchtigung geringer Mengen Tetroxyd geben konnte.

Wie die Analysenresultate zeigen, ermöglicht diese Oxydationsmethode eine quantitative Überführung von Osmium und Osmiumoxyden in Osmiumtetroxyd.

a) Titration mit $\frac{1}{100}$ -norm. Thiosulfatlösung:

Angewandt 0.0576 g metallisches Osmium, das durch Auf-

schließen mit einem Gemisch von 4 Mol $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{Na}_2\text{O}_2 + 6\text{NaOH}$ in Tetroxyd übergeführt (das Na_2O_2 wurde hierbei vollständig zerstört) und mit der Schmelze in das Kölbchen eingeführt worden war. Verbraucht: 118.9 ccm, demnach Osmium: 0.0567 g = 98.48%. (Das angewandte Osmium war 98.2% ig.)

b) Titration mit $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung:

Angewandt: Oxydniederschlag aus 0.2752 g Chlorid vom Osmiumgehalt 68.99% Os (gewichtsanalytisch ermittelt). Verbraucht: 39.8 ccm Osmium, demnach: 0.19004 g = 69.06%.

2. Kaliumpermanganatmethode.

Kaliumpermanganat oxydiert, wie nachstehend gezeigt wird, das Osmium und seine Oxyde zu Osmiumtetroxyd.

Versetzt man Lösungen von Kalium- oder Ammoniumhexachloroosmeat erst mit Manganosulfat und Schwefelsäure und dann mit Kaliumpermanganat, so tritt zwar alsbald der Geruch nach Osmiumtetroxyd auf, aber die Lösung nimmt eine mit steigender Permanganatmenge immer intensiver werdende Mischfarbe von rot und gelb an, die den Endpunkt der Reaktion auch nicht annähernd zu bestimmen gestattet.

Hieran ändert es auch nichts, wenn man statt in saurer, in neutraler Lösung unter Zusatz erheblicher Mengen Ammoniumsulfat oder Zinksulfat arbeitet, oder etwa versucht, die Kaliumpermanganatlösung erst im Überschuss zu verwenden und dann mit Oxalsäure zurücktitrieren, oder die Oxydation selbst statt mit Permanganatlösung mit Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Titer auszuführen.

Zersetzt man aber die genannten Chloride vor der Titration durch Kochen mit Alkali in der schon oben, bei „gewichtsanalytischen Methoden“ beschriebenen Weise, indem man schließlich mit Schwefelsäure völlig neutralisiert, so tritt bei der Oxydation der ausgeschiedenen Oxyde mit Permanganat diese Zwischenfärbung nicht mehr auf und es ist nach Zusatz von Manganosulfat und beim arbeiten bei 60° der Endpunkt der Oxydation genau zu erkennen, und zwar erstens an dem völligen Verschwinden des schwarzen Osmiumdioxyds aus der Lösung und zweitens an dem Bestehenbleiben der Permanganatfärbung.

Beleganalysen.

Angewandt: K_2OsCl_6 .

0.2190 g Substanz verbrauchten 18.59 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat (berechnet 18.17 ccm).

Angewandt: $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$.

0.2430 g Substanz verbrauchten 22.35 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat (berechnet 22.10 ccm).

0.1028 g Substanz verbrauchten 18.70 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Permanganat (berechnet 18.69 ccm).

0.1800 g Substanz verbrauchten 33.93 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Permanganat (berechnet 33.74 ccm).

War die Zersetzung des Salzes durch Alkali und die darauf folgende Neutralisation nicht vollständig, so ist auch der Endpunkt der Oxydation nicht mehr genau zu erkennen und es können Differenzen zwischen beobachtet und berechnet in Höhe von bis zu 10% auftreten.

Dasselbe gilt auch für die Bestimmung der Oxydationsstufe des Osmiums im Kaliumosmiat = ein Beweis dafür, daß die event. auftretende rote Färbung gegen Ende der Oxydation von der Gegenwart von Chlorionen in der Lösung überhaupt unabhängig ist.

Das Kaliumosmiat wurde durch Kochen in schwach alkalischer Lösung zersetzt, dann wurde die Lösung mit Schwefelsäure genau neutralisiert und bei 60° mit $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung titriert.

0.2782 g $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ verbrauchten 14.97 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganat (berechnet 15.06 ccm).

0.2560 g $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ verbrauchten 27.2 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Permanganat (berechnet 27.73 ccm).

Liegen trockene Oxyde vor, oder soll das Metall selbst durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden, so gelingt dies nicht in gleich glatter Weise wie zuvor, jedoch immerhin noch befriedigend, wenn die Titration in ca. 40%iger Flußsäure ausgeführt wird; das Metall selbst muß jedoch in möglichst fein verteilter Form vorliegen, da dessen Oxydation andernfalls zu langsam von statten geht. Bei Zusatz von Permanganatlösung zu Flußsäure, in der die Oxyde bzw. das Osmium suspendiert werden, gehen diese allmählich in Lösung, die zugesetzte Permanganatlösung immer wieder entfärbend. Schliesslich aber beobachtet man das Auftreten einer störenden Rotgelbfärbung, deren Intensität anscheinend wesentlich von der Konzentration der Säure an Osmiumtetroxyd abhängt; dieselbe verhindert die Erkennung des Endpunktes zwar nicht, sofern nicht mehr denn 0.1 g Os auf 100 g Säure vorliegen, erschwert sie aber doch. Bei Verwendung größerer Osmiummengen kann die Intensität der Färbung durch Kochen der Lösung etwas vermindert werden; es ist aber vorzuziehen, den oben genannten Betrag an Osmium nicht zu überschreiten.

1. 0.0277 g Osmium verbrauchten 11.72 ccm $\frac{1}{10}$ norm. KMnO_4 , berechnet (für 8 Äquivalente auf 1 g Os) 11.60 ccm.

2. 0.1880 g Osmium verbrauchten 79.44 ccm, berechnet 78.74 ccm; (die Erkennung des Endpunktes war auf 1—2 ccm unsicher).

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß sich die Titration mit Kaliumpermanganat zwar nicht als vollwertiger Ersatz für die gravimetrischen Methoden zur Bestimmung von Osmium verwenden läßt, daß sie aber recht wohl geeignet ist, über die Oxydationsstufe der Oxyde Auskunft zu geben, sofern deren Gehalt an Metall nur bekannt ist. Es war uns dies namentlich bei den im nachfolgenden beschriebenen Studien über die von MORAHT und WISCHIN (s. oben) erwähnte „Osmiumsäure“ von Wert, der diese die Formel $\text{OsO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gaben, da sich deren Wasserstoffgehalt von dem eines Dioxydhydrats mit 2 Mol. Hydratwasser nur um $\frac{3}{4}\%$ unterscheidet, während bei der Titration mit Permanganat die nach beiden Formeln zu erwartenden Werte sich wie 3 : 2 verhalten mußten.

III. Das Osmiumdioxyd und die sogenannte Osmiumsäure.

Das Osmiumdioxyd: Wie man vom Kalium- bzw. Ammoniumhexachloroosmeat aus durch Kochen der Lösungen dieser Salze mit Alkalihydroxyd und darauf folgendes Neutralisieren mit Säure zu hydratischem Osmiumdioxyd gelangt, das sich durch geeignetes Trocknen und Erhitzen in reines Osmiumdioxyd überführen läßt, haben wir schon im vorausgegangenen Teil dargetan, ebenso auch, daß das frisch gefällte Oxyd seiner Oxydationsstufe nach zum vierwertigen Osmium gehört. Es ist in dieser Beziehung identisch mit dem Oxyd, das bei der Reduktion des Osmiumtetroxyds mit Alkohol und anderen Reduktionsmitteln ausfällt, und das beim Behandeln von Kaliumosmiat mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten wird (s. unten), scheint aber diesen Oxyden gegenüber durch etwas höheren Wassergehalt (in frisch gefällter Form) und daher größere Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet zu sein. Es zeigt in frisch gefällter Form die schleimig gelatinöse Beschaffenheit eines Gels, um deretwillen es sehr schwer abzufiltrieren und auszuwaschen ist; erhitzt man es mit seiner Mutterlauge einige Stunden auf dem Wasserbad, so geht es allmählich in ein feines Pulver über, das sich dann leichter abfiltrieren läßt.

Sein Wassergehalt schwankt etwas mit der Darstellung, liegt aber nach dem Trocknen des frisch gefällten Gels im Vakuum-

exsiccator über Schwefelsäure in der Nähe des der Formel $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden. Es ist nicht unmöglich, daß das feinpulverige aus dem Gel hervorgehende Oxyd das Dihydrat des Dioxyds darstellt, müßte aber erst durch weitere Versuche belegt werden.

Es ergab z. B. die Analyse zweier, verschiedenen Darstellungen entstammender Produkte folgende Daten:

I. In 0.3060 g Substanz 0.2196 g Os und 0.0892 g H_2O d. h. 71.77 % Os und 25.9 % O.

Bestimmung der Oxydationsstufe mittels $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung in Flußsäure: 0.1782 g der Substanz vom Osmiumgehalt 71.77 % verbrauchten 25.79 ccm. Berechnet für Os^{IV} 26.79 ccm. Es lag also vierwertiges Osmium vor und obigen 71.77 % Os entsprachen somit 12.03 % im Osmiumdioxyd gebundener Sauerstoff. Es blieben also

12.02 % in Wasser gebundener Sauerstoff, entsprechend 15.62 % Wasser.

Verhältniszahlen: Os — 0.3758 : O — 0.7515 : H_2O — 0.8677.

Atomverhältnis: 1 : 1.999 : 2.308 entsprechend der Formel $\text{OsO}_2 \cdot 2.31 \text{H}_2\text{O}$.

II. In 0.1500 g Substanz 0.1102 g Os und 0.0418 g H_2O d. h. 73.49 % Os und 24.6 % O.

Bestimmung der Oxydationsstufe mittels $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung in Flußsäure: 0.0648 g der Substanz vom Osmiumgehalt 73.49 % verbrauchten 10.1 ccm. Berechnet für Os^{IV} 9.97 ccm. Es lag also vierwertiges Osmium vor und obigen 73.49 % Os entsprachen somit 12.6 % im Osmiumdioxyd gebundener Sauerstoff. Es blieben also

12.0 % in Wasser gebundener Sauerstoff, entsprechend 13.5 % Wasser.

Verhältniszahlen: Os — 0.3848 : O — 0.7694 : H_2O — 0.7783.

Atomverhältnisse: 1 : 2 : 2.02 entsprechend der Formel $\text{OsO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Was das chemische Verhalten des hydratischen Dioxyds anlangt, so oxydiert es sich allmählich an der Luft zu Osmiumtetroxyd und riecht daher schon kurze Zeit nach seiner Darstellung intensiv nach diesem. Von konzentrierter Salzsäure wird es nach kurzem Kochen vollständig gelöst; die gelbbraun gefärbte Lösung enthält trotz der ähnlichen Färbung keinesfalls größere Mengen der Hexachlorosmiumsäure, da sie nach Neutralisation mit Kalilauge nur sehr kleine Mengen des entsprechenden Kaliumsalzes liefert. Von verdünnter Schwefelsäure wird es kaum angegriffen; konzentrierte Schwefelsäure dagegen löst es beim Erhitzen mit brauner Farbe, ein Teil des Oxyds wird hierbei von der Schwefelsäure anscheinend zu Osmiumtetroxyd oxydiert; jedenfalls genügt kurzes Aufkochen mit dieser, um alles Osmium als Tetroxyd aus der Schwefelsäure wegzukochen; älteres Oxydhydrat wird hierbei rascher oxydiert als gelöst. Das in Schwefelsäure einmal gelöste Dioxyd fällt aus dieser auch beim Verdünnen mit Wasser nicht sofort,

sondern erst nach längerer Zeit wieder aus. Auch 40%ige Flußsäure greift das frisch gefällte Oxyd stark an, allerdings, ohne daß eine Färbung der Lösung zu beobachten wäre; aber beim Aufkochen gehen größere Mengen einer flüchtigen Osmiumverbindung fort.

Für die Gelnatur des frisch gefällten Dioxyds spricht auch dessen Verhalten beim Trocknen; es bildet dabei hornartig, kompakte Massen, während das auf dem Wasserbad länger erhitzte erheblich lockerer bleibt. Das erstere zersetzt sich beim Erhitzen über 100° unter Aufglühen explosionsartig, sein Wasser verlierend, während das letztere bei etwas höherer Temperatur dabei einfach verglimmt.

Das reine wasserfreie Dioxyd zeigt blauschwarze Farbe und an den Bruchflächen kompakterer Stücke die dem Indigo eigentümliche Färbung. Es löst sich in starker Salzsäure nur noch zu geringem Betrage; aber nicht mehr mit gelbbrauner, sondern hellolivgrüner Farbe, gleich derselben, die man auch beim Schütteln von Osmiumtetrachlorid mit Wasser beobachtet (s. unten bei Osmiumtetrachlorid). Von konzentrierter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen direkt oxydiert und verflüchtigt, ohne daß vorausgehend eine Lösung zu bemerken ist.

Die sogenannte Osmiumsäure: Die dem Kaliumosmiat $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ zugrunde liegende Säure H_2OsO_4 soll nach MORAHT und WISCHIN¹ beim Erhitzen dieses Salzes mit Wasser entstehen, dem etwas Alkohol zugesetzt ist und durch das während des Erhitzens ein lebhafter Wasserstoffstrom geleitet wird. Die Annahme steht mit älteren Beobachtungen von FRÉMY² und von CLAUS und JACOBY,³ denen zufolge hierbei hydratisches Dioxyd $OsO_2 \cdot 2H_2O$ gebildet wird, im Widerspruch.

Um hierin Klarheit zu schaffen, stellten wir die folgenden Versuche an: 1. Das Kaliumosmiat, $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$, wurde in ca. 250 ccm Wasser nach MORAHT und WISCHINS Angaben gelöst. Durch die auf einem Wasserbad erhitzte Lösung wurde nun ein kräftiger Wasserstoffstrom geschickt, und zur Vermeidung der Oxydation wurden ab und zu einige Kubikzentimeter Alkohol zugesetzt. Nach 2½ Stunden war die Lösung noch rosenrot und erst nach etwa 6 Stunden war die Zersetzung, wie die Farblosigkeit der über dem Niederschlag stehenden Lösung bewies, vollkommen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und hierauf einige Tage lang bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (Prüfung auf Kalium im Waschwasser mittels des Spektroskops) aus-

¹ *Z. anorg. Chem.* 3 (1893), 158.

² *Ann. Chim. Phys.* 12 (1844), 516.

³ *Bull. Acad. Petersburg* 6 (1863), 168.

gewaschen. Danach wurde er über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, was nach *MORAHT* und *WISCHIN* bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt werden soll. Bei den von uns erhaltenen Präparaten konnte jedoch eine Gewichtskonstanz nicht erzielt werden, vielmehr nahm der schwarze feinpulverige Körper an Gewicht immer weiter ab und zwar infolge Bildung reichlicher Mengen von Osmiumtetroxyd. Der Körper entsprach in seinem Verhalten gegen Reagenzien dem von *MORAHT* und *WISCHIN* beschriebenen völlig, namentlich war er auch in Salzsäure unter geringer Chlorentwicklung löslich. Dieser Umstand, wie auch die Bestimmung der Oxydationsstufe (s. u.), die ein wenig höhere Werte ergab, als die Annahme von ausschließlich vierwertigem Osmium hätte erwarten lassen, wiesen darauf hin, daß in dem Präparat zwar in der Tat ein wenig einer Verbindung des sechswertigen Osmiums enthalten sein konnte, aber es war der Hauptsache nach doch Osmiumdioxyd; außerdem enthielt es trotz der oben erwähnten Prüfung auf Kalium immer noch Alkali, das sich leicht nachweisen und auswaschen liefs, sobald das Oxyd im Wasserstoffstrom erst zu Metall reduziert worden war.

0.1404 g Substanz verbrauchten 39.35 ccm $\frac{1}{20}$ -norm. Permanganat, an Stelle von 21.84 ccm bei einem Osmiumgehalt von 74.29 % Os, wie ihn *MORAHT* und *WISCHIN* bestimmten.

Bei einem zweiten Versuche fanden auf 1 g Salz ca. 50 ccm Wasser Verwendung. Die Lösung wurde zusammen mit einigen Tropfen Alkohol in einem Kölbchen erhitzt, durch das Wasserstoffstrom geleitet werden konnte, und an das eine Vorlage mit Kalilauge angeschlossen war. Die Vorlage sollte eine Prüfung ermöglichen, ob bei der Zersetzung des Salzes Tetroxyd gebildet wurde. Dies war aber nicht der Fall. Das Zersetzungsprodukt wurde genau nach *MORAHT* und *WISCHIN* behandelt und überdies nach dem Trocknen noch einmal fein zerrieben und mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die Analyse, bei der in dem Oxyd wieder die Gegenwart von Kalium festgestellt wurde, ergab 73.4 % Os neben 7.9 % K_2O und einen Verbrauch von 16.48 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. $KMnO_4$ auf 0.1222 g Substanz, während sich für Os^{VI} auf dieselbe Menge Substanz nur 9.4 ccm berechnet hätten.

3. Ein völlig alkalifreies Produkt wurde erst erhalten, als eine sehr verdünnte Lösung von etwa 1 g Kaliumosmiat in ca. 2 l Wasser zur Verwendung kam. Das Reaktionsprodukt war zunächst indes so fein verteilt, daß es sich erst im Verlaufe von ca. 2 Tagen absetzte und dann noch durchs Filter ging. Es wurde während einigen Stunden erneut erhitzt und setzte sich nun schnell ab. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgehebert, durch reines etwas Alkohol haltendes Wasser ersetzt und dieses unter Durchleiten von Wasserstoff wieder erhitzt. Nach 8 maliger Wiederholung dieses Verfahrens mit je 2 l Flüssigkeit waren zum Auswaschen im ganzen ca. 16 l Wasser in Anwendung gekommen. Nunmehr wurde der Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Weder die Waschflüssigkeit noch der Niederschlag zeigten vor dem Spektroskop eine Kaliumreaktion. Aber auch dieses Produkt entwickelte beim Trocknen schon nach kurzer Zeit Osmiumtetroxyd, so daß auf ein Trocknen bis zur Gewichtskonstanz verzichtet werden mußte. Innerhalb von 6 Tagen hatten 0.8 g des trocken erscheinenden Oxyds allmählich um 0.018 g = 2.25 % abgenommen.

Die Analyse ergab in:

0.1684 g Substanz 0.1308 g Os, entsprechend 77.67 % Os (MORAHT u. WISCHIN:
74.29 %₀.)

Bei der Titration von 0.0753 g mit $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumpermanganatlösung wurden anstatt der für sechswertiges Osmium berechneten 6.13 ccm im ganzen 14.25 ccm verbraucht. Es lag also wieder nicht sechswertiges, sondern vierwertiges Osmium vor. Die Berechnung des Atomverhältnisses aus vorstehenden Daten ergibt als Zusammensetzung des Produktes $\text{OsO}_2 \cdot 1.27 \text{H}_2\text{O}$.

4. Bei den vorangegangenen Versuchen entstand infolge der Zersetzung des Salzes freies Alkali. Um dies zu binden, wurde nun die genau äquivalente Schwefelsäuremenge zugesetzt; auch kamen die eine Reduktion möglicherweise bedingenden Stoffe, Alkohol und Wasserstoff, nicht mehr zur Verwendung, an Stelle des letzteren vielmehr Stickstoff. Die Zersetzung geschah in der gleichen Apparatur, die uns auch zur Destillation von Osmiumtetroxyd, das im Destillat analytisch bestimmt werden sollte, gedient hatte. Der aus dem Kölbchen austretende Stickstoff mit dem bei der Reaktion etwa entstehenden Tetroxyd wurde durch zwei Vorlagen mit Alkohol geschickt. Als bald nach dem Beginn der Reaktion zeigte sich deutlich, daß Osmiumtetroxyd gebildet wurde, das sich in dem vorgelegten Alkohol mit brauner Farbe löste. Die Erhitzung des Kölbchens wurde bei etwa 100° so lange fortgesetzt, als noch Osmiumtetroxyd überging. Nach etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde zeigte sich in einer mit frischem Alkohol beschickten Vorlage kein Osmiumtetroxyd mehr.

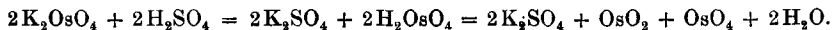
Das schwarze flockige Oxyd im Kölbchen wurde auf einem Asbestfilterrohr gesammelt und nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol im Kohlen säurestrom auf 250° erhitzt, gewogen, im Wasserstoffstrom reduziert und wieder gewogen.

Ebenso wurde die Menge des in der Vorlage aufgefangenen Tetroxyds quantitativ bestimmt:

Angewandt: 1.3130 g Kaliumosmiat, entsprechend 0.68 g Os und 7.10 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Schwefelsäure.

Oxyd im Kölbchen:	Osmiumdioxhydrat aus der Vorlage:
nach dem Trocknen 0.3984 g	nach dem Trocknen 0.3930
Os-Metall 0.3423 g	Os-Metall 0.3382
Os 50.1 %	Os 49.7 %

Es ging also ebensoviel Osmium als Tetroxyd in die Vorlage über, wie als Dioxyd im Rückstand blieb. Der Vorgang entsprach demnach der folgenden Gleichung:



Damit ist die von FRÄMY zuerst erwähnte Beobachtung, daß das Kaliumosmiat schon durch die schwächsten Säuren, wie die Kohlensäure unter Bildung von Osmiumtetroxyd zerlegt werde, als zu Recht bestehend, auch quantitativ erwiesen.

Die freie Osmiumsäure ist auf solchem Wege somit nicht darstellbar. Arbeitet man in alkalischer Lösung, d. h. ohne Zusatz freier Säure und in Gegenwart von Alkohol, so erhält man entweder ein

alkalihaltiges Präparat, das möglicherweise noch einen kleinen Teil dieser Säure, aber dann wohl an Alkali gebunden enthält, oder aber, wenn die sog. Osmiumsäure hinreichend ausgewaschen wurde, reines hydratisches Osmiumdioxid, keinesfalls aber die von den genannten Forschern beschriebene reine Osmiumsäure.

IV. Die Chloride des Osmiums.

Osmiumtetrachlorid, OsCl_4 : Man erhält dieses Chlorid durch einfaches Erhitzen von Osmium im Chlorstrom bei niedriger Temperatur und langsamer Abkühlung der dabei sich bildenden gelbbraunen Dämpfe. Die Chlorierung von Osmium ist schon wiederholt versucht worden von BERZELIUS, CLAUS und von MORAHT und WISCHIN (l. c.). Das Ergebnis dieser Versuche faßte CLAUS dahin zusammen, daß die Chlorierung von Osmium ein Gemenge von verschiedenen flüchtigen Chloriden gebe, deren erster, in sehr geringer Menge entstehender Anteil chromgrün gefärbt sei; ihm folge ein schwarzes undurchsichtiges Sublimat ($\text{OsCl}_2 + \text{OsCl}_4$) und weiter noch ein ebenfalls in geringer Menge auftretender mennigroter Anflug (OsCl_4); eine vollständige Verflüchtigung des Osmiums im Chlorstrom sei unmöglich. MORAHT und WISCHIN fanden diese Angaben bestätigt, erreichten aber ebensowenig wie CLAUS eine Reindarstellung der — wie sich unten zeigen wird — ganz unrichtig angenommenen Verbindungen. Hierauf und auf die Existenz der Doppelhalogenide $\text{M}_2\text{Cl}_6\text{Os}$ und die Annahme von Analogien mit den Chloriden des Iridiums und Rutheniums stützten sich auch die in der Literatur vorhandenen Angaben über das Osmiumtetra-, tri- und dichlorid.¹

Wenn es uns gelang, hier einen Schritt weiter zu kommen und die Chlorierung so zu leiten, daß fast ausschließlich Osmiumtetrachlorid entstand, so lagen die Gründe hierfür einmal in den Be-

¹ Durch Einwirkung von Salzsäure auf ihre sogenannte Osmiumsäure erhielten MORAHT und WISCHIN rote Krystalle eines wasserhaltigen Chlorids, für das sie die Zusammensetzung $\text{Os}_2\text{Cl}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fanden und aus dem sie durch teilweise (?) Umsetzung mit Chlorkalium ein Chlorid der Zusammensetzung $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erhalten zu haben angeben. Die mitgeteilten Analysen und das analytische Verfahren geben aber bezüglich der Zusammensetzung der genannten Chloride und bezüglich ihrer Oxydationsstufe zu so erheblichen Bedenken Veranlassung, daß eine Diskussion ihrer Formeln ohne eine Nachprüfung ihrer Angaben nicht möglich ist. (Eine solche haben wir bereits in Angriff genommen.)

obachtungen, daß das aus Osmiumdioxid durch Reduktion im Wasserstoffstrom erhältliche Osmium sich schon bei 650—700°, also im Jenaer Glas, zu erheblichem Grade in flüchtige Chloride verwandeln läßt und daß auch das kompaktere Metall bei genügend hoher Temperatur (über 1050°) im Chlorstrom vollständig flüchtig ist und daß die Produkte dieser Chlorierung bei rascher Abkühlung die Zusammensetzung von Gemischen aus Osmiumtrichlorid und Osmiumtetrachlorid zeigen (s. unten), und das andere Mal in der Überlegung, daß es vor allem eine Frage der Abkühlungsgeschwindigkeit sein müsse, welches von den beiden Chloriden in größerer Menge erhalten wird; daß eine möglichst geringe Abkühlungsgeschwindigkeit vorwiegend zur Bildung von Osmiumtetrachlorid führen würde, war nicht unwahrscheinlich.¹

Wir arbeiteten wie folgt:

Darstellung: Ca. 0.5 g reines durch Reduktion von Osmiumdioxid im Wasserstoffstrom hergestelltes Metall wurden im Porzellanschiffchen in einem Rohr aus Jenaer Glas mittels eines elektrischen Widerstandsofens auf 650—700° erhitzt. Gleichzeitig leiteten wir darüber unser Chlor (s. Ausgangsmaterialien) durch einen Blasenähler hindurch mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 Blasen pro Sekunde. Das Rohr hatte hinter dem Schiffchen, das an der heißesten Stelle des Ofens lag, eine Einschnürung, von der ab es zum Schutz gegen Wärmeverluste auf ca. 20 cm Länge gut in Asbestpapier eingepackt war, so daß die Abkühlung der das Schiffchen verlassenden Chloriddämpfe nur langsam erfolgte. Die Temperatur von 650—700° wurde etwa 2 Stunden gehalten — es waren dann ca. 0.2 g Osmium in Chlorid verwandelt —, dann das Rohr aus dem Ofen herausgenommen und an der verjüngten Stelle hinter dem Schiffchen abgeschmolzen. Es enthielt nun dem Schiffchen zunächst schwarze, leicht abblätternde Krusten — eben das Osmiumtetrachlorid, das die Hauptmasse des Reaktionsproduktes ausmachte, davor ein schwarzes Pulver (wieder hauptsächlich Tetrachlorid) und im kältesten Teil des Rohres ein rotbraunes, leicht schmelzendes und leicht flüchtiges Sublimat. Zur Entfernung des letzteren wurde das offene Ende des abgeschmolzenen Rohres mit einer Vorlage versehen, die in flüssiger Luft gekühlt und mit einer Luftpumpe ver-

¹ Wir verzichten darauf, unsere zahlreichen Beobachtungen über die Chlorierung des Metalls und deren Produkte an dieser Stelle zu bringen, verweisen vielmehr auf die Inauguraldissertation von Ferdinand Bornemann, Danzig 1909, in der diese niedergelegt sind.

bunden war, dann völlig evakuiert und mit freier Flamme vorsichtig erhitzt. Hierbei ging das gesamte rotbraune Sublimat in ein schwarzes Pulver über, das sich ebenso wie die festen Krusten als gelber Dampf leicht verflüchtigen liefs, aber schon dicht hinter der erhitzten Stelle wieder als dichter schwarzer Beschlag ansetzte. Es war gleichfalls Osmiumtetrachlorid.

Die Ausbeute an Osmiumtetrachlorid, das sich aus der Röhre entfernen und event. weiter verarbeiten liefs, betrug 50—65% derjenigen Menge, welche sich bei vollständiger Verwandlung des verflüchtigten Osmiums in Tetrachlorid hätte erwarten lassen.

Die Analyse des Chlorids ergab in:

0.1670 g Substanz 0.0952 g Os und 0.2860 g AgCl; in 0.2428 g Substanz 0.1394 g Os und 0.4174 g AgCl.

Berechnet für OsCl_4 : 57.39% Os; 42.61% Cl.

Gefunden: 57.01; 57.42 Os; 42.35; 42.51 Cl.

Das rotbraune, leichter flüchtige Sublimat im Rohr erwies sich bei der Analyse als ein Gemisch von Chloriden, über dessen einzelne Bestandteile wir noch nichts Näheres anzugeben vermögen.

0.0826 g Substanz ergaben 0.0504 g Os und 0.1292 g AgCl, entsprechend 61.02% Os und 38.68% Cl.

Eigenschaften: Das Osmiumtetrachlorid, welches CLAUS als mennigrotes, hygroskopisches Pulver beschrieb und welches nach ihm in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich sein soll, bildet also in Wirklichkeit schwarze, metallglänzende spröde Krusten. Beim Erhitzen im Vakuum oder im Chlorstrom verdampft es, ohne erst zu schmelzen, zu gelben Dämpfen, die sich an den kälteren Stellen sofort wieder zu einem schwarzen Sublimat verdichten. Es ist nicht hygroskopisch und in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der oxydierenden starken Säuren, scheinbar unlöslich.

Beim Einbringen in Wasser ist zunächst keine Veränderung des Chlorids zu beobachten, auch wenn es fein pulverisiert angewandt wird. Bei längerem Stehen jedoch nimmt das Wasser eine schwach saure Reaktion an und färbt sich allmählich gelb bis braungelb; doch zersetzt sich auch diese Lösung wieder langsam unter Abscheidung eines schwarzen, fein pulverigen Niederschlages.

Um für das Verhalten des Osmiumtetrachlorids gegen Wasser zahlenmäßige Unterlagen zu gewinnen, wurden zwei Versuche angestellt. Beim ersten Versuch wurde eine gewogene Menge des Chlorids mit 100 ccm Wasser und bei Zimmertemperatur 1 Stunde,

beim zweiten Versuch 24 Stunden lang geschüttelt. In den erhaltenen Lösungen wurde nun durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge die Salzsäure ermittelt und in den abfiltrierten Rückständen nach dem Trocknen Osmium und Chlor bestimmt, wobei die Differenz beider zu 100% als Sauerstoff in Rechnung gestellt wurde.

I. 0.2010 g Osmiumtetrachlorid mit 100 ccm Wasser 1 Stunde lang geschüttelt:

Die fast farblose Lösung verbrauchte 1.122 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge entsprechend 4.65% Chlor vom Gesamtchlor.

Die Analyse des Rückstandes ergab folgende Zahlen:

0.1870 g Substanz 0.1132 g Os und 0.2860 g AgCl entsprechend 60.52% Os; 37.82% Cl und 1.66% O (aus der Differenz), Verhältniszahlen:

Osmium:	Chlor:	Sauerstoff:
0.3168	1.0668	0.1037
1	3.367	0.327

II. 0.3054 g Osmiumtetrachlorid mit 100 ccm Wasser 24 Stunden lang geschüttelt:

Die gelbbraune Lösung verbrauchte 19.51 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Natronlauge entsprechend 53.16% Chlor.

Die Analyse des Rückstandes ergab folgende Zahlen:

0.1760 g Substanz ergaben 0.1222 g Os und 0.1654 g AgCl entsprechend 69.42% Os; 22.97% Cl und 7.61% O (aus der Differenz), Verhältniszahlen:

Osmium:	Chlor:	Sauerstoff:
0.36346	0.6479	0.4756
1	1.78	1.31

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, daß das Osmiumtetrachlorid unter der Wirkung des Wassers eine hydrolytische Spaltung erleidet, als deren Endprodukte im Grenzfall wohl Osmiumdioxyd und Salzsäure zu erwarten sind. Die Frage, in welcher Form das Osmiumtetrachlorid in Lösung geht, konnte wegen der geringen Mengen Osmium, die sich in der Lösung befanden, nur zum Teil entschieden werden. Ein ähnlicher Fall wie beim Iridiumtetrachlorid, das in Lösung in Trichlorid, Salzsäure und unterchlorige Säure zerfällt, ist beim Osmiumtetrachlorid jedenfalls nicht anzunehmen, da sich in der Lösung weder unterchlorige Säure, bzw. freies Chlor, noch Osmiumtetroxyd nachweisen ließen; wohl aber dürften in der Lösung Verbindungen des Osmiumtetrachlorids höherer Ordnung darin enthalten sein. Das Osmiumtetrachlorid verhält sich dem Platintrichlorid sehr ähnlich, von dem WÖHLER und MARTIN (l. c.) gezeigt haben, daß es sich gleichfalls erst nach einigen Tagen in

Wasser löst und dabei teilweise als solches in Lösung geht, teilweise wie das Osmiumtetrachlorid, hydrolytisch gespalten wird.

Das Osmiumtrichlorid, OsCl_3 : Es entsteht neben dem Osmiumtetrachlorid beim Erhitzen von metallischem Osmium im Chlorstrom auf höhere Temperaturen und bei rascher Abkühlung der gebildeten Chloriddämpfe.¹ Wir arbeiteten, um das Metall vollständigverflüchtigen zu können, meist im Porzellanrohr bei 1050° und benutzten zur Kühlung einen aus Platingefertigten ca. 20 cm langen Kühler mit eingeschweisstem Kühlrohr, der in das Porzellanrohr so tief eingeführt wurde, daß sein Ende noch innerhalb des glühenden Rohrteiles lag.

Am Kühler und im Kühlrohr setzten sich teils schwarze, in dünner Schicht braune Krusten, teils auch orangerot gefärbte Teile fest. Ein kleiner Teil der Chloride ging in Form braungrüner Nebel selbst noch durch den Kühler hindurch bis in die diesem vorgeschaltete Vorlage und setzte sich in dieser teils als braunes hygroskopisches Pulver, teils in Form langer gelber Nadeln fest; es war aber zu wenig, als daß es hätte analysiert werden können. Die Sublimate am Kühler waren außerordentlich hygroskopisch; sie lösten sich in Wasser zum größeren Teil mit scheinbar grüner Farbe, wobei gleichzeitig der Geruch nach Osmiumtetroxyd und Salzsäure auftrat; ein kleinerer Teil blieb in Form schwarzer Partikel ungelöst. Die chromgrüne Färbung war, wie sich unter dem Mikroskop feststellen liefs, durch grüne flockige Ausscheidungen in der gelbbraunen Lösung veranlaßt. Die Lösung gab nach dem Versetzen mit konzentrierter Chlorammonlösung einerseits einige wenige dunkelrote Krystalle, die ihrem Aussehen nach Ammoniumhexachloroosmeat waren, andererseits hellbraune Krystalle, wie wir sie auch aus dem reineren Osmiumtrichlorid erhielten. Die Analyse ergab meist Werte für Chlor zwischen ca. 38.5 und 40.5%, d. h. Werte, die zwischen denjenigen des reinen Osmiumtrichlorids (35.76% Cl) und reinen Osmiumtetrachlorids (42.61% Cl) lagen.

Die Analyse, ebenso wie auch die hygroskopische Beschaffenheit der Präparate, die auch dem Osmiumtrichlorid eigen ist, und die oben erwähnte Doppelsalzbildung dürften unsere Annahme, daß es sich bei den beschriebenen Produkten der Hauptsache nach um Gemische von Osmiumtrichlorid und Osmiumtetrachlorid handelt, zur Genüge belegen.

¹ Wahrscheinlich entstehen bei höheren Temperaturen (über ca. 1000°) beide Substanzen erst sekundär aus Dichloriddampf.

Die Darstellung reinen oder wenigstens fast reinen Osmiumtrichlorids gelang uns durch Zersetzen von Ammoniumhexachloroosmeat mit Chlor.¹

In Vorversuchen stellten wir fest, daß sich das Ammoniumhexachloroosmeat im Chlorstrom schon bei 260—280° zu zersetzen beginnt und dabei intensiv schwarz färbt, ohne daß die Krystalle ihre Form verlieren; die Zersetzung schreitet bei dieser Temperatur jedoch außerordentlich langsam vorwärts und ist bei Verwendung von nur 0.6 g Ammonsalz selbst in 37 Stunden noch nicht beendet. (Das Reaktionsprodukt enthielt 55.78% Osmium gegenüber 43.43% im Ausgangsprodukt, ergab aber beim Erhitzen im Wasserstoffstrom noch ein Sublimat von Chlorammonium.) Mit steigender Temperatur geht die Geschwindigkeit der Zersetzung rasch vorwärts und schon bei 350° erreicht man in 2—4 Stunden die nahezu vollständige Zersetzung von etwa 1 g Doppelsalz; und zwar ohne daß eine Sublimation von Osmiumchloriden zu wesentlichem Betrage stattfindet. (Bei 350° liefs sich auch reines Chlorammonium im Chlorstrom derart zersetzen, daß sich an dem kälteren Teil der Röhre kein Sublimat des Salzes mehr ansetzte.) Geht man mit der Temperatur noch höher, z. B. bis 400°, so sublimieren erhebliche Beträge von Osmiumchloriden aus dem Schiffchen weg; die Sublimatbestandteile hauptsächlich aus Osmiumtetrachlorid, sind aber ähnlich denjenigen, die man beim direkten Chlorieren des Metalls erhält, nicht ganz einheitlich und hygroskopisch.² Der Rückstand im Schiffchen erwies sich bei niedrigerer Temperatur als 350° als nur teilweise löslich in Wasser, während das bei 350° erhaltene Reaktionsprodukt darin bis auf etwas unzersetztes Ausgangssalz leicht und vollständig löslich war. Der Analyse zufolge bestand das Reaktionsprodukt zu 92.5—93.5% aus Osmiumtrichlorid und 6.5—7% Ammoniumhexachloroosmeat.

Die Darstellung derartigen Osmiumtrichlorids ergab sich danach wie folgt:

Etwa 1 g Ammoniumhexachloroosmeat wurden in einem Porzellanschiffchen und dieses in einem Glasrohr, das sich in einem Asbestkästchen befand, 2—3 Stunden im Chlorstrom (2 Blasen pro

¹ In ähnlicher Weise hat auch LEIDÉ, *Compt. rend.* 129 (1899), 1249, aus dem Ammoniumhexachlororhodate das Rhodiumtrichlorid und aus dem Ammoniumhexachloroiridat das Iridiumtrichlorid erhalten.

² Wir sind bemüht, mit deren Reinigung ein anderes Verfahren zur Darstellung reinen Tetrachlorids zu finden.

Sekunde auf 350° erhitzt. Das Asbestkästchen enthielt zur gleichmäßigen Verteilung der Wärme am Grunde eine Eisenplatte und besafs doppelte Wände. Wir vermieden höhere Temperatur und längere Reaktionsdauer, obwohl der Gehalt an unzersetztem Salz dadurch noch etwas weiter hätte vermindert werden können, weil die Ausbeuten an Trichlorid zu schlecht wurden.

Substanz:	Osmium	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	AgCl	% Os	% NH ₄	% Cl
0.1330 g	0.0836 g	—	—	62.86	—	—
0.2073 g	—	0.0138 g	0.3068 g	—	0.537	36.51

Summe: 99.91 %

Verhältniszahlen:	Os 0.3292	Cl 1.0295	NH ₄ 0.0297
Abzug für (NH ₄) ₂ OsCl ₆	0.01485	0.0891	
Rest:	0.31435	0.9404 =	
Atomverhältnis:	1.0	2.99 (3)	

Die Substanz bestand also aus:

In Mol: 0.31435 g OsCl₃ + 0.01485 g (NH₄)₂OsCl₆.

In Prozent: 93.5 % OsCl₃ + 6.5 % (NH₄)₂OsCl₆.

Substanz:	Osmium	(NH ₄) ₂ PtCl ₆	AgCl	% Os	% NH ₄	% Cl
0.2356 g	0.1468 g	—	—	62.31	—	—
0.3162 g	—	0.0224 g	0.4704 g	—	0.573	36.79

Summe: 99.67 %

Verhältniszahlen:	Os 0.3262	Cl 1.0377	NH ₄ 0.0317
Abzug für (NH ₄) ₂ OsCl ₆	0.01585	0.0951	
Rest:	0.31035	0.9426	
Atomverhältnis:	1.0	3.03 (3)	

Die Substanz bestand also aus:

In Mol: 0.31035 OsCl₃ + 0.01585 (NH₄)₂OsCl₆.

In Prozent: 92.51 % OsCl₃ + 7.01 % (NH₄)₂OsCl₆.

Wir versuchten das Chlorid noch weiter zu reinigen und zwar einmal durch Sublimation im Vakuum und das andere Mal in einer Chloratmosphäre bei ca. 6—7 Atm. Druck.

Im ersten Falle zerfiel das Osmiumtrichlorid gegen etwa 560 bis 600° einerseits in Tetrachlorid, das sublimierte, andererseits in Osmiumdichlorid, das zurückblieb, und im zweiten Fall gelang es wohl bei etwa 450° im Verlaufe von 2 Tagen etwa die Hälfte der Substanz zu sublimieren, aber nicht auch das Ammonchlorid vollständig zu zerstören. Dieses fand sich vielmehr auch in den Sublimaten wieder; nur ein Teil war in Stickstoff und Salzsäure zerlegt worden.

Die Sublimation bei 6–7 Atm. Chlordruck führten wir in einem Knierohr durch, dessen Schenkel je 18 cm lang waren. Durch ein oben am Knie in gerader Fortsetzung des einen Schenkels angebrachtes drittes Rohr wurden in den einen Schenkel unter Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit etwa 1 g des zu reinigenden Chlorids gebracht und darauf unter Kühlung mit flüssiger Luft ca. 4 ccm flüssiges Chlor kondensiert; dann wurde der ganze Apparat evakuiert und das dritte Rohr abgeschmolzen. Der mit Chlorid und Chlor beschickte Schenkel wurde mit Asbestpapier umwickelt und in einem Kupferrohr auf 460° erhitzt. (Die Sublimation setzte — freilich äußerst geringfügig — schon gegen 350° ein); der leere Schenkel wurde in einem Wasserbad auf 20° C gehalten. Das Chlor destillierte in den leeren Schenkel und hielt daselbst den durch seine Temperatur bestimmten gewünschten Druck aufrecht. Das lockere Sublimat war seinem ganzen Verhalten nach Trichlorid, aber in seiner fein verteilten Form zu hygroskopisch, als daß uns eine einwandfreie Analyse gelungen wäre.

Eigenschaften: Das Osmiumtrichlorid erhält man nach unserem Verfahren als braunschwarzes, lockeres, hygroskopisches Pulver. Unter dem Mikroskop zeigt es undurchsichtige, reguläre Krystalle mit stark glänzenden Flächen; es ist wahrscheinlich pseudomorph nach dem Ausgangsprodukt.

Im Wasser ist das Chlorid sehr leicht löslich. Die konzentrierten Lösungen sind tief dunkelbraun und undurchsichtig und selbst in sehr verdünnter Lösung ist noch eine stark braune Färbung vorhanden. Die dunkle Farbe der Lösung ist auch für die Lösungen der anderen bekannten Trichloride der Platinmetalle charakteristisch; während aber die dunkel gefärbten Trichloride der anderen Platinmetalle, wenn sie wasserfrei dargestellt sind, in Wasser unlöslich sind und löslich nur in ihren hydratischen, bzw. Aquoformen, ist das Osmiumtrichlorid auch in seiner wasserfreien Form in Wasser löslich. Die Lösung, die schwach sauer reagiert, ist sowohl in der Kälte, wie auch beim Kochen beständig. Selbst auf Zusatz von Formaldehydlösung oder schwefliger Säure oder Ferrosulfat und beim Kochen mit diesen Reagenzien konnte irgend welche Veränderung der Lösung nicht festgestellt werden. Das Chlorid ist auch in Alkohol leicht und mit brauner Farbe löslich, und eine Veränderung der Farbe tritt auch beim Kochen nicht ein. Die alkoholische Lösung liefert mit einer Lösung von Chlorkalium in 50%igem Alkohol einen hellbraunen, in Wasser löslichen Niederschlag von feinen Krystallen, die jedoch mit Chlorkalium vermengt sind. Äther löst ebenfalls geringe Mengen des Trichlorids mit hellbrauner Farbe. Beim Verdunsten des Äthers im Vakuum hinterbleiben ölige, braungrüne Flüssigkeitstropfen. In den Alkalien löst

sich das Chlorid mit brauner Farbe und anscheinend ohne Zersetzung; erst beim Kochen findet eine allmähliche Ausscheidung eines braunen Oxyds statt. Ebenso verhält es sich auch gegen Ammoniakflüssigkeit.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Chlorid mit brauner Farbe und vermag selbst bei längerem Erhitzen nur geringe Mengen Salzsäure daraus zu entwickeln. Die tiefbraune, fast undurchsichtige Lösung bleibt auch nach dem Verdünnen mit Wasser völlig klar und beständig. In Salzsäure löst sich das Chlorid ebenfalls zu einer braunen, beim Kochen beständigen Flüssigkeit. Ähnlich verhält sich konzentrierte Salpetersäure, doch wird die Lösung bei längerem Kochen unter Bildung von Osmiumtetroxyd entfärbt. Die gleiche Wirkung, jedoch in viel größerem Mafse hat konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd. In flüssigem Chlor ist das Trichlorid unlöslich.

Schwefelammonium wirkt auf die wässerige, mit Ammoniak versetzte Lösung in der Kälte nicht ein; es tritt vielmehr erst beim Erwärmen allmählich ein brauner Niederschlag auf. Wenn man die wässerige Lösung des Chlorids mit Tannin kocht, so trübt sie sich allmählich und wird noch dunkler braun; beim Verdünnen können jedoch eine Ausscheidung von Niederschlag oder sonstige Veränderungen nicht wahrgenommen werden.

Die Reaktion der wässerigen Lösung des Osmiumtrichlorids mit Silbernitrat zeigt eine auffallende Erscheinung. In verdünnter kalter Lösung entsteht auf Zusatz von Silbernitrat eine gelblich weifse, kaum bemerkbare Trübung, die langsam zunimmt, bis sich nach etwa einer halben Stunde freiwillig ein grauer Niederschlag abscheidet. Beim Erhitzen geht die ganze Reaktion in wenigen Minuten vor sich. Der graue Niederschlag, der übrigens mit dem Silberosmiumchlorid Ag_2OsCl_6 nicht identisch ist, ist in Ammoniak schwer mit graugelber Farbe löslich und kann daraus durch Säuren wieder gefällt werden. Es hat den Anschein, als ob das Trichlorid, ähnlich dem Chromichlorid in wässriger Lösung nur wenig Chlorionen bildet, eine Annahme, die um so mehr für sich hat, als das Osmium zur Komplexbildung ganz besonders grofse Neigung zeigt.

Das Osmiumdichlorid, OsCl_2 : Das Dichlorid erhielten wir aus dem Trichlorid durch Erhitzen auf etwa 500° in einer Chloratmosphäre von ca. 350 mm Druck oder im Vakuum. Es bildet sich wahrscheinlich auch beim direkten Erhitzen von Ammoniumosmiumchlorid im luftleeren Raum; doch bedarf es zur endgültigen Festlegung dieser Beobachtung noch weiterer Versuche.

Zur Darstellung diente uns wieder das oben erwähnte mit Osmiumtrichlorid und Chlor beschickte Knierohr, dessen einer Schenkel mit der Substanz rasch während einer halben Stunde auf 510° erhitzt wurde, während der andere mit dem flüssigen Chlor auf -50° gehalten wurde. Unter diesen Bedingungen trat nur sehr wenig Osmiumtetrachlorid als Sublimat auf, indem das Trichlorid zum größten Teil offenbar direkt in Dichlorid und Chlor zerfiel, während gleichzeitig ein Teil des darin enthaltenen Ammoniumchlorids unter Bildung von Stickstoff und Salzsäure zerstört wurde. Das so erhaltene Material enthielt der Analyse zufolge noch etwa 4.5% Ammoniumdoppelsalz und Trichlorid; es wurde deshalb erst mit verdünnter Salzsäure und dann noch einige Male mit Wasser gekocht, bis die ablaufende Lösung gänzlich farblos war.

Die so gereinigte Substanz ergab nach dem Trocknen bei 70° folgende Werte:

0.2860 g Substanz: 0.2058 g Os und 0.3184 g AgCl, neben etwas Ammoniak;

entsprechend: 71.96% Os und 27.53% Cl,
berechnet für OsCl_2 : 72.93% Os „ 27.07% Cl.

Unter der wohl berechtigten Annahme, daß das Ammoniak auch in unserem Dichlorid noch in Form von unzersetztem Doppelsalz enthalten ist, berechnet sich hieraus die Zusammensetzung zu 95% OsCl_2 und 5% $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$.

Eigenschaften: Unser Dichlorid ist ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich mit Wasser, ähnlich dem Platinchlorid, auch nur schwer netzt; erst bei längerem Kochen wird eine schwach gelbe Lösung erhalten, die indessen auch von den geringen Mengen verunreinigendem Ausgangsmaterial herrühren könnte. Ebenso verhält sich das Chlorid gegen Salzsäure und Schwefelsäure. Konzentrierte Salpetersäure und Königswasser greifen das Chlorid allmählich unter Bildung von Tetroxyd an. Starke Alkalien lösen das Chlorid sehr langsam schon in der Kälte. Die entstehende Lösung ist klar und tiefbraun. Beim Kochen erfolgt allmählich eine Zersetzung unter Bildung eines schwarzen Niederschlages. Ammoniak wirkt auf das Chlorid erst in der Siedehitze ein unter ähnlichen Erscheinungen wie die Alkalihydroxyde. Beim Kochen des Chlorids mit Silbernitrat tritt Osmiumtetroxyd auf. Daneben entsteht ein schwarzer, in Ammoniak unlöslicher Körper. Alkohol und Formaldehyd bleiben auch bei längerem Kochen ohne wahrnehmbare

Einwirkung. Auch gelingt es nicht, das Chlorid in flüssigem Chlor zu lösen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech wird das Chlorid zum Teil verflüchtigt unter Bildung von Tetroxyd; außerdem bleibt auf dem Platinblech etwas Metall zurück.

Neben dem Platindichlorid, dem es in Farbe und Löslichkeit sehr ähnlich ist, ist das Osmiumdichlorid das einzige, bis jetzt bekannte unlösliche Dichlorid aus der Platinreihe. Das Palladiumchlorür ist leicht löslich und die bisher als Dichloride angesprochenen Chloride des Rutheniums und Iridiums erwiesen sich als Gemische anderer Chloride mit Metall. Allerdings konnte beim Osmiumdichlorid eine hervorstechende Eigenschaft des Platindichlorids, nämlich die Löslichkeit in Salzsäure, unter Bildung von Platindichlorürchlorwasserstoffsäure, nicht beobachtet werden, was wohl mit dem schwächer basischen Charakter des Osmiums zu erklären ist.

Zusammenfassung.

Im ersten Teil vorstehender Arbeit werden Vorschriften zur Reinigung von Ammoniumhexachloroosmeat und von Kaliumosmiat gegeben.

Im zweiten Teil wird zunächst ein Verfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Osmium als Osmiumdioxyd und von Osmium neben Chlor und Fluor in wässriger Lösung mitgeteilt, dann wird das maßanalytische Verfahren für Osmiumtetroxyd von KLOBBE einer Prüfung unterzogen und gezeigt, daß dieses bei geeigneter Versuchsanordnung sich auch für die Bestimmung der anderen Oxyde des Osmiums benutzen läßt und endlich werden auch die Bedingungen ermittelt, unter denen sich die Oxydationsstufe der Osmiumverbindungen durch Titration mit Permanganat ermitteln läßt.

Der dritte Teil bringt Einzelheiten über das Osmiumdioxyd; auch wird daselbst nachgewiesen, daß die sogenannte Osmiumsäure von MORAHT und WISCHIN ihrer Hauptsache nach aus Osmiumdioxydhydrat besteht.

Der vierte Teil endlich beschäftigt sich mit der Darstellung und den Eigenschaften des Osmiumtetrachlorids, Osmiumtrichlorids und Osmiumdichlorids, die bislang noch unbekannt waren.

Danzig-Langfuhr, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Dezember 1909.