
IV. *Einige nachträgliche Beobachtungen über
das Iridium und das Osmium;
von J. J. Berzelius.*

(Aus den K. Vetensk. Acad. Handling. Ein Nachtrag zu der Ab-
handlung im Bd. XIII. S. 435 und 527 dies. Annal.)

Der Rückstand von der Auflösung der Platinerze in Königswasser, enthält eine Menge in Königswasser unlöslicher, mehr oder weniger abgerundeter Körner von unebener und rauher Oberfläche. Diese gleichen nicht den glänzenden, silberweißen, krystallinischen Blättchen von Osmium-Iridium, welche in einigen uralischen Platinerzen, z. B. in dem von Ekaterinenburg, Slatoust und Kischene befindlich sind, und obgleich sie Osmium enthalten, so scheinen sie doch daran weniger reich zu seyn, als das krystallinische Osmium-Iridium. Das specifische Gewicht dieser Körner, nachdem mit Königswasser alles darin Lösliche ausgezogen, und alles fein Vertheilte abgeschlämmt worden war, fand ich $= 15,78$; wogegen es bei dem glänzenden krystallinischen Osmium-Iridium, wie ich gefunden, bis 18,644 geht. Es war eigentlich das letztere, mit dem meine früher bekannt gemachten Versuche ange-
stellt wurden. Späterhin erhielt ich aus Petersburg einen Rückstand von der Auflösung des Platins in Königswasser, aus welchem ich etwas mehr als 100 Gramm. von diesen runden Körnern abscheiden konnte. Ich habe dieselben zerlegt, weniger in der Absicht, die Zusammensetzung derselben genau zu bestimmen, als um eine hinlängliche Menge von diesen zuvor so seltenen Metallen zum fortgesetzten Studium ihrer Eigenschaften zu bekommen. Ich habe jedoch zu finden geglaubt, dafs sie bedeutend weniger Osmium als die krystallinischen und schweren gaben. Bei Behandlung dieser Körner erhält man überdies viele Substanzen, die zwar nicht zu ihnen gehören, aber

so innig mit denselben gemengt sind, dafs man sie nicht abscheiden kann. Diese Substanzen sind: Titansäure, Chromsäure oder Chromoxyd, Zirconerde und Eisenoxyd, sichtlich von Chromeisen, Titaneisen und Hyazinthen herrührend, die mit dem Auge nicht von den übrigen Körnern zu unterscheiden sind, und sich durch Schlämmen nicht absondern lassen.

Ich habe gefunden, dafs, zur Abscheidung des Osmiums von der mit Salpeter gebrannten Masse, die folgende Methode fast besser, als die in meiner letzten Abhandlung beschriebene, zum Ziele führt. Man vermischt die gebrannte Masse mit Wasser, so dafs sich alles Salzartige auflöst, schüttet das Gemenge in eine tubulirte Retorte, und giefst die klar gewordene Lösung ab. Nun setzt man neues Wasser hinzu, und, wenn die Flüssigkeit sich geklärt hat, giefst man auch diese ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten enthalten Kalisalze von Salpetersäure und Chromsäure, von Kieselsäure, von Iridiumsesequioxydul und Osmiumbioxyd; die letzteren jedoch in geringem Verhältnisse. Durch Destillation mit Salzsäure in einer Retorte, erhält man das Osmiumbioxyd daraus vollständig.

Das Ungelöste in der Tubulusretorte kann auf zweierlei Weisen behandelt werden, entweder mit Salzsäure oder mit Salpetersäure.

1) *Behandlung mit Salzsäure.* Man übergiefst das Ungelöste mit so viel derselben, dafs alles, in der Säure lösliche, von ihr aufgenommen wird, und destillirt dann im Wasserbade so lange, als eine durch die Tubulatöffnung aus der Retorte genommene Probe noch den geringsten Geruch nach Osmium besitzt. Das Destillat ist eine Auflösung des Bioxyds in Wasser, welches ein wenig Chlor enthält. Der Rückstand in der Retorte, mit ein wenig Wasser behandelt, giebt eine mehr oder weniger dunkelgrüne Flüssigkeit, deren grüne Farbe von Chromchlorür herrührt. Wenn man, nachdem diese Flüssigkeit abfiltrirt ist, das Ungelöste mit Weingeist wäscht, so kann man

dies grüne Salz gänzlich ausziehen, und es bleibt dann auf dem Filtrum das Doppelsalz vom Chlorkalium und Chloriridium zurück. Die grüne Flüssigkeit, auch die weingeistige, trübt sich, wenn sie mit Wasser verdünnt und erhitzt wird; es fällt ein weißes Pulver nieder, welches wie Titansäure aussieht, welches aber, neben dieser, Kieselerde und Zirconerde enthält.

2) *Behandlung mit Salpetersäure.* Man setzt von dieser Säure reichlich hinzu und destillirt das Gemenge in einem Wasserbade so lange, als eine aus der Retorte genommene Probe, ungeachtet ihres sauren Geschmacks, nicht mehr nach Osmium riecht. Ist die Säure gesättigt, muß neue Säure hinzugesetzt werden, sonst bleibt viel Osmium zurück. Diese Methode giebt zwar das Osmium nicht vollständig, aber doch weit mehr desselben, als das frühere Verfahren; auch enthält das Destillat weder Chlor noch Salpetersäure. Der Rückstand in der Retorte enthält Salpeter und eine Portion salpetersauren Iridiums, welches sich mit dunkler Purpurfarbe im Wasser auflöst. Man kann die Säure so abpassen, daß das Alkali gänzlich, vom Iridium aber wenig ausgezogen wird; allein dabei läuft man Gefahr, daß Osmium in größerer Menge in dem Rückstand hinterbleibt. Nach Verdunstung zur Trockne, besitzt das salpetersaure Salz alle Kennzeichen des salpetersauren Iridiumoxyduls. Das vom Wasser Ungelöste wird gut ausgewaschen und mit Salzsäure behandelt. Es giebt dann eine grüne Masse, welche Chlor aushaucht, und welche durch wenig fortgesetzte Digestion sich größtentheils auflöst. Diese Lösung enthält Sesquichlorür, welches auf diese Weise in Menge und frei vom Kaliumdoppelsalz erhalten wird. Die Lösung ist eine schwarze, sich ins Gelbe ziehende Flüssigkeit, welche eingetrocknet, eine schwarze, nicht krystallinische und an der Luft feucht werdende Masse hinterläßt. Wenn sie mit weniger Chlorkalium oder Chlorammonium, als zur Bildung eines Doppelsalzes erforderlich ist, vermischt und

nun bei gewöhnlicher Temperatur der Luft eingetrocknet wird; so erhält man Doppelsalze, die nicht krystallisiren, aber an der Luft trocken bleiben. Setzt man die alkalischen Salze in Ueberschuß hinzu, oder erwärmt gar die Flüssigkeit darauf, so wird die Farbe schmutzig grün, und es setzt sich Chlorid-Doppelsalz ab. Die Lösung enthält sodann Chlorür-Doppelsalz. Chlornatrium bewirkt diese Zersetzung nicht, und giebt ein zerfließliches Doppelsalz von kohlschwarzer Farbe.

Das Iridiumchlorid bekommt man, wenn man die in Salpetersäure unlösliche Masse mit Königswasser von ganz concentrirten Säuren behandelt, und die filtrirte Lösung bei $+40^{\circ}$ C. allmählig eintrocknet. Man erhält es nicht ganz frei von Sesquichlorür, welches sich während des Abdunstens bildet. Nach gänzlichem Eintrocknen ist eine gesprungene, zu grobem Pulver zerfallene Masse, welche schwarz ist, in dünnen Kanten aber eine dunkelrothe Farbe durchscheinen läßt, durchaus keine Spur von krystallinischem Gefüge zeigt und an der Luft feucht wird. Die Auflösung in Wasser ist schwarz, in dünnen Kanten roth, ins Gelbe fallend, und, bei großer Verdünnung, brandgelb oder gelb. Schon bei nicht großer Concentration ist sie schwerflüssig, wie ein dünnes Oel.

Wenn das Sesquioxydul vom Iridium, so wie man es durch Zersetzung des Kaliumsalzes mittelst Glühen mit einem Ueberschuß von kohlen saurem Kali erhält, nach dem Auswaschen mit Wasser und Salzsäure stark zwischen Fließpapier bis zur halben Trockenheit ausgepreßt und alsdann ohne Pressen völlig getrocknet wird; so erhält man eine zusammenhängende Masse, welche, wenn man sie in einem bedeckten Tiegel einer halbstündigen heftigen Weißglühhitze aussetzt, reducirt wird, mit Beibehaltung ihrer Form, und mit Annahme eines größeren Zusammenhanges, so daß sie sich nicht ohne große Kraft zerbrechen läßt.

In diesem Zustande hat das Iridium völlig das An-

sehen des Platins; es kann polirt werden, zerfällt aber unter dem Polirstahl leicht zu Pulver, wenn die Operation nicht mit leichter Hand geschieht. Es erleidet keinen andern Eindruck vom Hammer, als dafs es bei dem Schlage zerbröckelt; es läfst sich leicht zerstoßen und zu Pulver reiben. Ein Stück dieses Iridiums, mit einer Platinzange gehalten, in die Flamme einer durch Sauerstoffgas angefachten Aetherlampe gebracht, rundete sich nicht im Geringsten an den Ecken ab, obgleich die Hitze so stark war, dafs ein Stück der Platinzange ausschmolz und in Tropfen niederfiel. Die Farbe wurde nur weißer und silberähnlicher. Ein anderes Stück, an das Ende einer Thonpfeife befestigt, und erhitzt, bis der feuerfeste Thon um dasselbe herum, wie ein Fluß, zu Glas schmolz, gab nicht die geringsten Anzeigen von Schmelzung, und liefs sich hernach, eben so leicht wie zuvor, zu Pulver zerstoßen. Das Iridium scheint folglich mit der Kohle in Schwerschmelzbarkeit zu wetteifern. Zwar hat Children mit seiner gigantischen hydroelektrischen Batterie einmal das Iridium zu einer blasigen Kugel geschmolzen; allein war sein Iridium auch sicher frei von Platin? Das specifische Gewicht der Kugel, ungeachtet sie poröse war, betrug 18,68. Ich habe gefunden, dafs das reinste, mit Wasserstoffgas reducirte, Iridium in Pulverform ein specifisches Gewicht von 15,8629 besitzt; bei den zusammenhängenden Stücken ging es nur bis 15,588. Der Unterschied liegt natürlicherweise in der Porosität der letzteren. Ich muß jedoch bemerken, dafs es eine Zeitlang im luftleeren Raum in Wasser gelegen hatte, ehe das specifische Gewicht bestimmt wurde. Hieraus kann man wohl argwöhnen, dafs Children's Iridium platinhaltig war, und dafs es dadurch die Neigung zum Schmelzen bekam.

Das Iridium hat eine grofse Verwandtschaft zur Kohle. Ich brachte ein Stück metallischen Iridiums in die Flamme einer Weingeistlampe. Es überzog sich bald mit einer Vegetation von Kohle, ähnlich der auf einem ungeputzten

Talglichte. So wie sie ein größeres Volumen erreicht hatte, warf ich sie in Wasser, und nachdem ich genug von derselben erhalten hatte, verbrannte ich sie. Ich fand, daß diese schwarze Masse, nachdem sie im Vacuo getrocknet worden, bei Glühhitze 80,2 Procent metallischen Iridiums zurückliefs, und folglich 19,8 Procent Kohle verlor. Sie entsprach also der Formel: Ir C^+ . Das so erzeugte Kohleniridium ist schwarz, färbt ab wie Lampenrufs, und ist auch so sanft im Anfühlen. Bei gelinder Erhitzung entzündet es sich, glimmt und fährt im Brennen fort, nachdem es schon aus dem Feuer genommen ist. Das compacte Iridium, worauf das eben genannte sich abgesetzt hat, ist dunkelgrau und durch und durch kohlenhaltig. Ich habe den Kohlengehalt desselben nicht untersucht, weil man es schwerlich in einem bestimmten Verbindungsgrad erhalten wird.

Wenn man eine Auflösung von Iridium mit Schwefelsäure versetzt, und Eisen hineinsteckt, um das Iridium zu reduciren, so wird die Flüssigkeit bald graugrün und enthält Chlorür; digerirt man sie, so fällt ein graugrünes schweres Pulver nieder, welches ein basisches Doppelsalz ist von schwefelsaurem Eisenoxyd und basisch schwefelsaurem Iridiumoxydul. Glüht man es, so wird es roth, und wenn man es dann in Salzsäure auflöst, bleibt viel Iridium in metallischer Form zurück.

In meiner früheren Abhandlung suchte ich zu beweisen, daß das Osmium ein Sesquioxydul besitzt, obgleich es nicht glückte, dasselbe auf eine befriedigende Weise hervorzubringen und abzuschcheiden. Ich habe seitdem gefunden, daß man es leicht erhält, wenn man das Osmiumbioxyd mit kaustischem Ammoniak vermischt. Löst man festes Bioxyd in kaustischem Ammoniak auf, so erwärmt sich das Gemenge; das Bioxyd schmilzt zu gelben Tropfen, welche niedersinken und am Boden des Gefäßes zu einer brandgelben, nicht krystallinischen, starren Masse

gestehen, die osmiumsaures Ammoniak ist. Es löst sich mit einer schön gelben Farbe in Wasser, und läßt sich ohne Zersetzung aufbewahren; wenn man aber zu der Auflösung des Osmiumbioxyds einen großen Ueberschuß von kaustischem Ammoniak hinzusetzt, so wird die Flüssigkeit nach einiger Zeit, oder wenn man sie erwärmt, nach einigen Stunden, dunkler und endlich schwarz und undurchsichtig. Dabei entwickelt sich Stickgas mit leisem Aufbrausen, und das Bioxyd verwandelt sich in Sesquioxydul, von dem ein Theil sich in Gestalt eines durchsichtigen, gelbbraunen Ueberzugs auf der Innenseite der Flasche absetzt. Man kann dabei die Flasche verkorkt lassen, bis die Farbe dunkelbraun ist; dann zieht man den Pfropfen ab und setzt ihn lose wieder auf. Von diesem Zeitpunkt an verdunstet kein Bioxyd mehr. Endlich verdampft man die dunkle Flüssigkeit in einem offenen Gefäße, bis alles überschüssige Ammoniak verflüchtigt ist, worauf man das Sesquioxydul auf ein Filtrum bringt und auswäscht. Es ist nun ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches, Pulver, welches Ammoniak in chemischer Verbindung enthält. Nach dem Trocknen erhitzt, zersetzt es sich mit Aufbrausen, wie ein feuchtes Kraut, und die Masse wird dabei zum Gefäße hinaus geblasen. Kocht man es mit kaustischem Kali und wäscht es, so detonirt es mit einem Knall, aber nur die Portion, welche unmittelbar von der Hitze getroffen wird; die daneben liegende Portion wird fortgeschleudert, ohne zu detoniren, bevor sie nicht erhitzt wird. Die Flüssigkeit, aus welcher dieses sogenannte Knallosmium sich niedergeschlagen hat, ist gewöhnlich gelb oder braun, und enthält ein Doppelsalz von Salpetersäure oder Salzsäure mit Ammoniak und Osmium, aus welchem das Osmium durch kaustisches Kali und Fortkochen des Ammoniaks gefällt werden kann. Es gelingt auch ziemlich gut mit kohlsaurem Natron; aber kohlsaures Kali löst das Gefällte auf, oder fällt das Osmium nicht aus. Ich habe versucht, das Sesquioxydul da-

durch von Ammoniak befreit zu erhalten, dafs ich zu dem Doppelsalz mit Salzsäure einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali hinzufügte, die Flüssigkeit filtrirte und zur Verjagung der letzten Spur von Ammoniak zur Trockne verdunstete, das Alkali mit Salzsäure sättigte, und dann kaustisches Kali hinzusetzte; allein auch das so erhaltene Sesquioxydul zersetzte sich beim Glühen mit heftiger Gasentwicklung, wobei das Pulver vom reducirten Osmium herausgeblasen wurde.

Wenn man das Sesquioxydul-Ammoniak mit concentrirter Salzsäure übergiefst, so löst es sich zu einer Flüssigkeit auf, die ganz wie die Lösung eines Iridium-Sesquioxydulsalzes aussieht. Verdunstet man sie zur Trockne, so giebt sie eine schwarze, durchaus unkrystallinische Salzmasse, welche an der Luft nicht feucht wird. Nach heftigem Eintrocknen löst sich zuweilen das Salz nicht ganz auf, sondern es bleibt ein basisches Salz, in Form von braunen unlöslichen Flocken, zurück. Erhitzt man das Salz in einer Retorte, so wird es halbflüssig, schwillt auf und giebt Salzsäure, während reducirtes Osmium zurückbleibt. Um hierbei das Aufschwellen zu verhindern, kann man das Salz, bevor man es erhitzt, mit einem Drittel seines Gewichts oder mit noch mehr Salmiak vermischen. Dies ist die leichteste und sicherste Weise, Osmium in reducirter Form ohne Verlust zu erhalten. Es bildet eine zusammenhängende, poröse, aufgeschwollene, graublaue, stark metallisch glänzende Masse von geringer Cohäsion. Man ist nicht eher sicher, dafs alles Salz zersetzt ist, als bis die Entwicklung von Salzsäuregas gänzlich aufgehört hat, und die Masse mufs gewöhnlich am Boden geglüht werden, ehe die Zersetzung beendigt ist. Der sublimirte Salmiak enthält kein Osmium.

Das Doppelsalz des Sesquioxyduls mit Chlorammonium löst sich in Alkohol, obgleich in geringerem Verhältnisse, als im Wasser. Die Auflösung läfst sich nicht durch Eisen zersetzen. Zink schlägt eine Spur von Os-

mium nieder, allein das meiste bleibt in der Lösung, selbst wenn man freie Säure und Wärme zu Hülfe nimmt.

Die Verbindung des Sesquioxids mit Ammoniak löst sich auch in anderen Säuren, und giebt mit ihnen unkrystallinische Doppelsalze. Das *schwefelsaure* Salz ist braun. Ein Ueberschuß von Schwefelsäure kann abgeraucht werden, ohne daß sich Osmium reducirt; allein das zurückbleibende Salz ist dann unvollkommen löslich in Wasser, und hinterläßt eine basische Verbindung. Das *salpetersaure* Salz ist trüglöslich in Wasser und fällt sich aus einer warmen und neutralen Auflösung in Form eines braunen Pulvers, welches einem dunkelbraunen Extrakt-Absatz ganz ähnlich sieht. Eine saure Auflösung, welche verdunstet wird, hinterläßt einen braunen, extraktähnlichen Stoff, welcher bei $+40^{\circ}$ zu derselben erdartigen Substanz eintrocknet. Erhitzt, verbrennt dieses Salz wie eine Raketenmasse, und wirft dabei das Osmium in Form eines schwarzen, nicht metallischen Pulvers umher. Mit anderen Säuren habe ich keine Versuche angestellt*).

V. *Ueber die Tartinischen Töne;*
von *Wilhelm Weber.*

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß, wenn zwei Töne auf einem Instrumente mit aushaltenden Tönen, z. B. auf einer Orgel oder Violine, zu gleicher Zeit erregt werden, im Gehörorgane die Empfindung eines dritten Tones, welcher tiefer als beide ist, entstehen kann. Zwei Töne, z. B. \bar{c} und \bar{e} , welche eine große Terz bilden, erregen,

*) Folgende Berichtigungen zu des Hrn. Verfassers früherer Abhandlung, im Bd. XIII. dieser Annalen, finden wohl am besten hier ihren Platz.

S. 445. Z. 8. v. unten lies: 184,24 statt 154,24.

S. 441. Z. 17. von oben lies: 1,2365 Grm. statt 1,3 Grm.
(P.)