

Beziehung zum Aether, wie der Schwefelwasserstoff zum Schwefeläther. Durch Vertretung von 1 H in $\frac{H}{H}\{\Theta$ durch das zusammengesetzte Radical C_2H_5 wird $M \times c$ nahezu um eben so viel erhöht, als durch weitere Vertretung von H in $\frac{C_2H_5}{H}\{\Theta$ das Product $M \times c$ der letzteren Verbindung erhöht wird, d. h. es steht in Beziehung auf $M \times c$ das Wasser zu dem Alkohol fast in demselben Verhältniss, wie letzterer zu dem Aether. Die Verbindungen 4, 5 und 6 sind in so ferne gleich zusammengesetzt, als sie durch Vertretung eines einfachen Körpers durch einen einfachen (Θ durch S) oder eines zusammengesetzten Radicals durch ein analog zusammengesetztes entstehen; auch ist bei ihnen das Product $M \times c$ fast vollkommen gleich. Dasselbe wird ohne Zweifel beim Alkohol und Mercaptan stattfinden. Eine vielseitige genaue Kenntniss dieser Verhältnisse, verbunden mit der Kenntniss der Spannkkräfte der Dämpfe u. s. w., wird es einst möglich machen, die chemischen Vorgänge, wenigstens die weniger complicirten, als Bewegungserscheinungen aufzufassen, und eine mechanische Theorie der chemischen Verwandtschaft aufzustellen.

Untersuchungen über die Platin-Metalle ; von Prof. Wolcott Gibbs zu New - York *).

E r s t e A b h a n d l u n g.

§ 1. — Das Material, welches den Gegenstand der gegenwärtigen Untersuchung abgab, wurde hauptsächlich aus dem

*) Aus dem American Journal of Science and Arts, January 1861 mitgetheilt.

Probiramt der Vereinigten-Staaten und der Münze zu Philadelphia erhalten; ich verdanke es grösstentheils der gütigen Vermittelung der Herren Dr. Torrey und Prof. Bache. Die Herren Cornelius zu Philadelphia haben mir auch freigebig etwa 600 Gramm sibirisches Osmium-Iridium zur Verfügung gestellt — eine Zugabe, welche mir eine grosse Hülfe gewesen ist und für welche ich denselben meinen Dank ausspreche.

Die Proben, welche ich von der Münze zu verschiedenen Zeiten bekam und welche verschiedenen Processen unterworfen gewesen waren, waren in ihrem Ansehen sehr verschieden. Bisweilen war das Erz an deutlichen Blättchen etwas weisser, wie das sibirische Osmium-Iridium; in einer Probe dieser Sorte entdeckte Herr Dr. Genth wahrnehmbare Krystalle des rhomboëdrischen Systems. Andere Proben glichen einem feinen grauen metallischen Sande, wogegen wiederum andere (die aus dem Abfall des Probiramts erhalten waren) das Ansehen eines schweren grauen Pulvers zeigten. Beinahe alle diese Erze enthielten mehr oder weniger Eisen mechanisch beigemengt, welches mittelst des Magnets ausgezogen oder mittelst Säuren aufgelöst werden konnte. Besonders wirkte Königswasser heftig auf einige Proben ein, aus denen es sowohl Theile der Platin-Metalle als auch das Eisen auflöste und sogar auf das Osmium-Iridium einwirkte, wobei Entwicklung von freier Osmiumsäure wahrnehmbar war. In Californien ist das Erz, so viel ich weifs, fast immer mit Gold vermischt, von welchem es natürlich unmöglich durch Waschen zu befreien ist. In dem Probiramt zu New-York wird das Gold mit seiner zweifachen Gewichtsmenge Silber geschmolzen, wobei das Osmium-Iridium sich auf dem Boden absetzt. Wenn die Goldlegirung abgegossen ist, bleibt eine Masse zurück, die beinahe alles Osmium-Iridium, das dem Golde beigemengt war, enthält.

Diese Masse wird mehrmals mit Silber geschmolzen und die letzten Spuren des Silbers und des Goldes endlich durch Behandlung mit Salpetersäure und Königswasser und durch darauffolgendes Waschen entfernt. Das Osmium-Iridium wird an die Fabrikanten von Goldfedern verkauft, welche die äusserst harten Theilchen herausziehen, die als Spitzen der Federn dienen; das Uebrige wird an das Probiramt zurückgeschickt. Die so erhaltene Menge des Osmium-Iridiums überschreitet kaum ein paar Unzen auf eine Million Dollars, und viele Goldproben sind ganz frei davon. Es unterliegt keinem Zweifel, dass, sobald diese Metalle praktische Anwendung finden, grössere Quantitäten des Erzes zu erlangen sein werden. *)

Die Dichtigkeit des californischen Osmium-Iridiums variirt bedeutend bei verschiedenen Proben. Eine aus grossen nicht glänzenden Tafeln bestehende Probe, auf welche jedoch

*) Dr. Torrey hat mir freundlichst folgende Notizen über die Californischen Osmium-Iridium-Erze gegeben. „In den ersten Jahren nach Gründung des Probiramts der Vereinigten-Staaten überstieg das Verhältniss des Osmium-Iridiums nicht $\frac{1}{2}$ Unze auf 1 Million Dollars. Nachher nahm das Verhältniss schnell zu, bis auf durchschnittlich 7 oder 8 Unzen auf 1 Million Dollars. Dann verminderte es sich während einiger Jahre, war aber im letzten eben so gross, wie früher. Diese Unterschiede hängen von der veränderlichen Zusammensetzung des ursprünglichen Goldes und der fortwährenden Entdeckung neuer Minen ab. — Die Osmium-Iridium-Körner, die für Federn geeignet sind, sind rundlich und derb, ohne zu blättern, wenn sie geschlagen oder erhitzt werden. Sie scheinen eine von den platten tafelförmigen Krystallen verschiedene Zusammensetzung zu haben. Ihre Menge beträgt gewöhnlich nicht mehr als $\frac{1}{10}$ der ganzen Legirung, aber sie steigt zuweilen bis zu $\frac{1}{5}$. Die sorgfältig ausgesuchten Körner, welche die Goldfeder-Fabrikanten benutzen, sind so klein, dass 10,000 bis 15,000 auf eine Unze gehen. Die besten sind wenigstens 250 Dollars auf die Unze werth, und ein Cubikzoll, welcher 11 Unzen gleich sein mag, ist 2750 Dollars werth.“

Königswasser ein wenig eingewirkt hatte, besafs bei der Bestimmung nach Rose's Methode ein specifisches Gewicht von 19,352. Aber man kann auf solche Bestimmungen keine sicheren Schlüsse gründen, weil, wie Berzelius meint, die verschiedenen Tafeln oder Körner wahrscheinlich sehr verschiedene Zusammensetzung haben.

Nach G. Rose wechselt die Dichtigkeit des sibirischen Erzes zwischen 19,3 und 21,1. Dr. Torrey fand unter den Tafeln des californischen Erzes einige, die sich unter dem Hammer dehnbar zeigten; diese waren wahrscheinlich Platin-Iridium. Gewöhnlich aber sind diese Tafeln nicht dehnbar; einige von bleigrauer oder bläulicher Farbe werden durch das von den Goldfeder-Fabrikanten gebrauchte Schleifpulver kaum angegriffen. Die Farbe der Tafeln liegt zwischen Silberweifs und Dunkelgrau.

§ 2. — Die Aufschliessung der Erze des Iridiums, des Osmiums u. s. w. und die Trennung der verschiedenen Platin-Metalle von einander, gilt bekanntlich für eines der schwierigsten Probleme, mit welchen der Chemiker zu thun hat. Obwohl die Untersuchungen von Wollaston, Berzelius, Wöhler u. A. viel Licht auf diesen Gegenstand geworfen haben, und Claus besonders viel in seiner Arbeit „Beiträge zur Chemie der Platin-Metalle“ gethan hat, um die chemische Geschichte dieser Gruppe von den Irrthümern seiner Vorgänger zu befreien; so habe ich doch gefunden, daß manches zu thun übrig geblieben ist, besonders in Betreff des californischen Erzes, welches sich von dem sibirischen durch einen gröfseren relativen Gehalt an Ruthenium unterscheidet. Schon dieser Unterschied bedingt eine ganz verschiedene Behandlung der Erze. Während des Verlaufs der Untersuchung, welche ich unternommen habe, habe ich Gelegenheit gehabt, an einer beträchtlichen Quantität Materials fast alle Aufschliessungs-Methoden der Osmium-Erze u. s. w., welche bis

dahin angewendet sind, zu prüfen. Die Erfahrungen, die ich mit großem Aufwand von Zeit und Arbeit gemacht habe, will ich hier so genau als möglich beschreiben, in der Hoffnung, daß sie Anderen, die späterhin über denselben Gegenstand arbeiten wollen, nützlich sein möchten.

Fremy's *) neueste Methode besteht darin, das Erz in einem Luft- oder Sauerstoffstrome bei Rothglühhitze zu rösten. Unter diesen Umständen wird das Osmium zum größten Theil als Osmiumsäure fortgeführt, während die anderen Metalle mehr oder weniger vollständig oxydirt werden. Die Masse, aus welcher das Osmium entfernt worden ist, wird dann mit Salpeter geschmolzen, worauf das rückständige Osmium durch Destillation mit Salpetersäure getrennt wird. Fremy gibt eine Methode für die Trennung der anderen Metalle von einander, welche diese jedoch nicht im reinen Zustande liefern kann. Die Trennung des Osmiums durch Röstung hat unzweifelhaft den Vortheil, reine Osmiumsäure in größerer Quantität bei Anwendung einer kleinen Menge Materials zu geben. Andererseits ist dieser Proceß nicht auf alle Varietäten des Osmium-Iridiums anwendbar, weil trotz der Anwendung der Röstung nicht alles Osmium entfernt wird, und deshalb eine oder mehrere darauffolgende Schmelzungen mit kräftigen oxydirenden Reagentien nicht zu umgehen sind. In Betreff des Iridiums, Rhodiums und Rutheniums ist es, wie Claus empfiehlt, besser, gleich durch Schmelzen mit Salpeter und caustischem Kali zu oxydiren. Bei einem Versuche, welchen ich anstellte, um Fremy's Methode zu prüfen, und bei welchem ich californisches Erz in Form eines feinen grauen Sandes anwendete und zur vollen Weißgluth in einem Porcellanrohre erhitzte, erlangte ich nach längerem Erhitzen nur wenig Osmiumsäure; das Rohr verstopfte sich und zer-

*) Compt. rend. XXXVIII, 1008.

brach, und ich fand nach dem Erkalten, daß das Erz wirklich geschmolzen war und eine graue Masse darstellte, welche die Form des Rohres, in welchem sie geschmolzen war, besaß. Diese Masse glich auf dem Bruche dem feinkörnigen Gußeisen; sie war an den Theilen des Bruches zunächst der Oberfläche sehr hart und deutlich krystallinisch. Da die breiten Blättchen des californischen Osmium-Iridiums über der Lampe mit doppeltem Luftzuge nicht schmelzbar sind, war dieses Resultat ganz unerwartet, und es muß ohne Zweifel der großen Quantität Eisen, welche das Erz enthielt, zugeschrieben werden.

In einem 1835 veröffentlichten Aufsatz schlug Persoz *) vor, das Osmium-Iridium so zu behandeln, daß man die Metalle erst in Sulfide überführte. Das Erz wird mit kohlensaurem Natron und Schwefel gemischt und dann in einen stark erhitzten irdenen Tiegel eingetragen. Der Tiegel wird sodann zur Weißgluth erhitzt und nach dem Erkalten zerschlagen. Nach Persoz besteht der Inhalt des Tiegels aus drei Lagen, von welchen die unterste fast alle Sulfide der Platin-Metalle enthält. Die beiden unteren Lagen werden deshalb mit Wasser behandelt, um die alkalischen Sulfide aufzulösen, und die zurückbleibende Masse sodann mit Quecksilberoxyd erhitzt, wobei — nach Persoz — das Iridiumoxyd zurückbleibt, während Osmiumoxyd und metallisches Quecksilber verjagt werden.

Weiß und Döbereiner **) bestätigen die Resultate Persoz's in Betreff der Ueberführung der Platin-Metalle in Sulfide. Sie empfehlen, nach Entfernung der Sulfide des Natriums und Eisens durch Waschen mit Wasser und Salzsäure die Metallsulfide mit kohlensaurem Natron und Salpeter zu

*) Ann. chim. phys. LV, 210 (diese Annalen XII, 12; XVI, 204).

**) Diese Annalen XIV, 15.

schmelzen, um gleichzeitig den Schwefel und die Platin-Metalle zu oxydiren. Nach diesem Verfahren ist das Erz durch zwei Operationen fast vollständig aufgeschlossen.

Bei Wiederholung dieser Versuche mit californischem Erz erhielt ich dieselben Resultate in Betreff der Bildung der Metallsulfide. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Salzsäure und Wasser blieb eine grauliche krystallinische Masse zurück, welche selbst kochendem Königswasser widerstand und keinen Geruch nach Osmiumsäure bemerken liefs. Diese Masse wurde jedoch heftig angegriffen beim Schmelzen mit caustischem Kali, zu welchem Salpeter vorsichtig zugegeben war, oder durch eine Mischung von kohlen saurem und salpetersaurem Kali; dieser Procefs konnte jedoch nur im Kleinen ausgeführt werden, wegen des heftigen Steigens. Chlorgas hat bei Rothglühhitze keine wahrnehmbare Wirkung auf das Gemenge der Sulfide.

Die der Schmelzung der gemischten Sulfide mit oxydiren den Agentien entgegenstehenden Schwierigkeiten könnte man jedoch leicht durch eine vorhergehende Reduction derselben zu den Metallen überwinden. Diefs wird am Einfachsten erreicht nach einer Methode, die mir Herr Dr. Genth vorgeschlagen hat; sie besteht darin, die Sulfide mit einem kleinen Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure zur Trockne einzudampfen und dann schwach zu glühen. Es bleibt ein grauer metallischer Schwamm zurück, welcher alle Platin-Metalle neben einer geringen Quantität Eisen enthält. Derselbe ist leicht zu einem feinen Pulver zu zerreiben und kann alsdann nach Claus' Methode, welche ich weiter unten beschreiben werde, vollständig oxydirt werden. Königswasser wirkt auf dieses Metall-Gemenge nur äufserst wenig ein, und ich habe es unmöglich gefunden, mittelst dieser Säure eine wahrnehmbare Spur Platin auszuziehen.

Diese Methode liefert, wenn sorgfältig ausgeführt, gute Resultate, ist aber nicht frei von Unbequemlichkeiten. Erstens muß die Behandlung des Gemenges von Sulfiden mit Schwefelsäure häufig zweimal wiederholt werden, um die vollständige Ueberführung der Sulfide in Metalle sicher zu erreichen. Ferner ist die Einwirkung einer Mischung von caustischem Kali und Salpeter bei höherer Temperatur auf die fein zertheilte metallische Masse heftig und nicht ohne Gefahr. Man kann jedoch die Gefahr vermeiden, wenn man erst Salpeter und Kali zusammenschmilzt, und dann erst, nachdem das Aufschäumen ganz aufgehört hat, nach und nach den Metallschwamm in den Tiegel einträgt; nach jedem frischen Zusatz muß man die nun eintretende Reaction abwarten. Meiner Meinung nach ist die vorherige Ueberführung der Platin-Metalle in Sulfide und die darauffolgende Reduction zu Metall umständlicher und zeitraubender, als die directe Aufschließung des Erzes durch Schmelzen mit einer oxydirenden Mischung.

Versuche, welche ich anstellte, das Erz mit Stahl, Phosphor, Arsenik und Natrium zusammen zu schmelzen, lieferten keine wirklich werthvollen practischen Resultate. Man kann allerdings eine Legirung mit Stahl durch Schmelzen bei hoher Temperatur erhalten. Säuren lösen das Eisen aus dieser Legirung langsam auf, und lassen die Platin-Metalle in Form eines schwarzen Pulvers zurück, welches zwar von Königswasser angegriffen, aber nicht ganz aufgelöst wird. Dieser Proceß ist jedoch langwierig und die Resultate sind nicht befriedigend. *)

*) Als ich obiges schon geschrieben hatte, erschienen die ausführlichen Arbeiten Deville's und Debray's über die Platin-Metalle (Ann. chim. phys. [3] LVI, 385; diese Annalen CXIV, 78). Ich bin nicht im Stande gewesen, die von diesen Chemikern angegebenen Trennungs- und Oxydationsmethoden des Osmium-

Wöhler's*) Methode, das Osmium-Iridium aufzuschließen, besteht darin, daß man feuchtes Chlorgas über das mit Kochsalz gemischte und in einem Glas- oder Porcellanrohre zum schwachen Glühen erhitzte Erz leitet. Diese Methode ist für die Analyse unschätzbar und giebt sehr befriedigende Resultate, wenn man mit kleinen Quantitäten arbeitet. In allen Fällen jedoch muß dieser Proceß mehrmals wiederholt werden, um das Erz in eine lösliche Form umzuwandeln. Andererseits ist es nicht zu bezweifeln, daß diese Methode mit Vortheil sich im Großen anwenden ließe, wenn man Porcellangefäße von der richtigen Größe und Form bekommen könnte. Solche Gefäße könnten in Form eines langen flachen Ellipsoids gemacht werden, welches an jedem Ende mit weiten Röhren von einigen Zollen Länge versehen wäre. Kein Schmelzverfahren mit oxydirenden Agentien gleicht Wöhler's Methode an Eleganz, weil kein Eisen oder andere Verunreinigungen, die durch die Processe selbst erst hineingebracht werden, nachher beseitigt zu werden brauchen.

Fritzsche und Struve**) behandeln das Erz mit einer Mischung von gleichen Theilen Kalihydrat und chlorsaurem Kali, wodurch eine mehr oder weniger vollständige Oxydation bewirkt wird, ohne wahrnehmbare Entwicklung von Osmiumsäure. Die für diesen Proceß nöthige Temperatur ist nicht hoch, aber große Gefäße sind nöthig, da die Mischung zuerst stark steigt. Diese Methode scheint mir keinen merklichen Vortheil vor der von Claus zu haben, welche außerdem weniger kostspielig ist und mit kleineren Gefäßen ausgeführt werden kann.

Iridiums zu wiederholen, denke es mir aber möglich, daß die Zertheilung des Erzes durch Schmelzen mit Zink einfacher sein könnte als die, welche ich oben beschrieben habe.

*) Pogg. Annalen XXXI, 161.

**) Journ. für pract. Chemie XXXVII, 483.

Claus' *) Methode, um das Erz aufzuschließen, besteht darin, daß man eine Mischung von 1 Theil Erz mit 1 Th. caustischem Kali und 2 Th. Salpeter eine Stunde lang bei Rothglühhitze schmilzt. Die geschmolzene Masse wird auf einen Stein ausgegossen und nach dem Erkalten in kleine Stücke zerschlagen oder gepulvert; dann in eine Flasche gebracht, welche mit kaltem Wasser gefüllt wird, und 24 Stunden der Ruhe überlassen. Die klare tief orangerothe Lösung von osmium- und rutheniumsaurem Kali wird alsdann mittelst eines Hebers abgezogen und die schwarze zurückbleibende Masse nochmals auf dieselbe Weise ausgewaschen. Die fein zertheilte oxydirte unlösliche Masse kann jetzt von dem unangegriffenen Erze durch Schlämmen mit Wasser getrennt werden, wo das schwerere Erz sich zuerst absetzt. Das Unangegriffene wird dann zum zweitenmal mit Kali und Salpeter geschmolzen und wie vorher behandelt. Claus behauptet, daß er im Stande gewesen ist, auf diese Weise das sibirische Osmium-Iridium in zwei Operationen vollständig aufzuschließen.

Mit dem rohen californischen Erze ist mir dieß nicht immer gelungen, selbst wenn es fein zertheilt war. Im Gegentheil blieb auch nach drei oder vier auf einander folgenden Schmelzungen gewöhnlich eine große Quantität einer schwarzen Masse zurück, die in Königswasser unlöslich war. Bei einem Versuch mit 500 Grm. des Erzes wurden nur 200 Grm. durch zwei Schmelzungen mit Kali und Salpeter löslich gemacht. Ich wende jetzt die Claus'sche Methode mit verschiedenen Modificationen an, welche ich als nothwendig betrachte. Das Erz, welches gewöhnlich sehr unrein ist, wird zuerst mit seinem dreifachen Gewichte getrockneten kohlensauren Natrons geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird

*) Beiträge zur Chemie der Platin-Metalle. Dorpat 1854.

nach dem Erkalten mit heissem Wasser behandelt, um die löslichen Theile zu entfernen, und alsdann werden die leichteren Theile von dem schweren unangegriffenen Erze durch Schlämmen getrennt. Auf diese Weise kann der grösste Theil der Kieselsäure und anderer vorhandener Verunreinigungen entfernt werden. Eine vorgängige Reinigung dieser Art ist nicht unerlässlich nothwendig, und wenn das Erz aus Tafeln oder grösseren Körnern besteht, kann sie ganz weggelassen werden; sie ist jedoch sehr wünschenswerth, wenn das Erz ein feines Pulver ist, und erleichtert die nachherige Wirkung der oxydirenden Mischung bedeutend. Claus empfiehlt die Reinigung des Erzes durch Kochen mit einer Lösung von caustischem Kali. Es ist gewiss, daß ein viel grösserer Theil des Erzes durch zwei nach einander folgende Schmelzungen mit Kali und Salpeter aufgeschlossen wird, wenn eine Reinigung durch Schmelzen mit Soda und Waschen vorhergegangen ist. Durch Abschneiden des obersten Theiles einer Quecksilberflasche bekommt man einen Tiegel, in welchem 600 Grm. des Osmium-Iridiums mit Kali und Salpeter wie oben angegeben geschmolzen werden können. Es tritt hierbei gar kein oder nur ein geringes Steigen ein, und wenn es eintritt kann man ihm leicht durch Umrühren mit einem eisernen Stab Einhalt thun. Keine wahrnehmbare und gefährbringende Quantität Osmiumsäure wird während dieses Processes entwickelt. Auf diese Weise habe ich 1500 Grm. des Erzes in ein paar Stunden in drei nach einander folgenden Operationen verarbeitet.

Claus' Methode, aus der geschmolzenen Masse das Ruthenium und Osmium abzuschcheiden, leidet an einem doppelten Nachtheil. Erstens ist die Quantität des Wassers, deren man zur Lösung bedarf, sehr gross, und die darauffolgende Behandlung der sehr verdünnten Lösung bei der Destillation mit Säuren langwierig und auch sehr grosse Retorten erfordernd.

Sodann ist es auf diesem Wege unmöglich, sich dem Einflusse der Osmiumsäuredämpfe zu entziehen, besonders bei Ueberführung der Lösung aus einem Gefäfs in's andere. Ich ziehe deshalb folgenden Procefs vor, welcher in Betreff der Sicherheit und Annehmlichkeit Nichts zu wünschen übrig läfst. Die geschmolzene Masse wird mit einem Hammer zer schlagen und in ein reines eisernes Gefäfs gebracht; ein gewöhnliches flaches Kochgefäfs mit langem Stiele entspricht diesem Zwecke sehr gut. Kochendes Wasser, welches $\frac{1}{10}$ seines Volumens starken Alkohol enthält, wird dazu gegeben, und das Ganze so lange über freiem Feuer gekocht, bis die geschmolzene Masse vollständig zergangen ist. Das osmiumsaure Kali wird hierdurch zu osmigsaurem Kali (KOsO_4) reducirt, während das ruthensaure Kali vollständig zersetzt wird, indem sich das Ruthenium als schwarzes Pulver absetzt, — wahrscheinlich als ein Gemenge von RuO_2 und Ru_2O_3 oder der Hydrate dieser Oxyde. Es ist vortheilhaft, nach einiger Zeit die überstehende Flüssigkeit mit den leichteren Theilen des Oxyds zu decantiren und ein zweitesmal mit einer frischen Mischung von Alkohol und Wasser kochen zu lassen. Man erhält so eine Lösung von osmigsaurem Kali, eine grofse Quantität schwarzer Oxyde und ein schweres grobes schwarzes Pulver. Dieses letztere besteht hauptsächlich aus unzersetztem Erz mit einer geringen Quantität Iridiumoxyd u. a., ans Blättchen von Eisenoxyd, die aus dem Tiegel stammen, und, wenn das Erz vorher nicht gereinigt war, aus den Verunreinigungen des Erzes selbst. Das gröfsere specifische Gewicht des Rückstandes macht es sehr leicht, die Mischung des schwarzen Oxyds mit der Lösung des osmiumsauren Kali's und der Alkalisalze abzugiefsen. Diese Lösung sammt dem aufgeschlämmten Pulver wird in ein Becherglas gegossen und absetzen gelassen. Das schwere schwarze Pulver, das in dem eisernen Gefäfs zurückbleibt, wird sodann über dem Feuer

völlig getrocknet und zum zweitenmal mit Kali und Salpeter geschmolzen und die geschmolzene Masse genau so wie zuvor behandelt. Die schweren Theile, die nach dieser Operation noch zurückbleiben, werden ein drittesmal mit der oxydirenden Mischung geschmolzen. Wenn jedoch das Erz vorher durch Schmelzung mit kohlenaurem Natron gereinigt oder es ursprünglich in Form reiner Blättchen gegeben war, so besteht der schwere Rückstand nach zwei aufeinander folgenden Oxydationen hauptsächlich aus Eisenoxyd.

Die das osmigsaurer Kali und die Alkalisalze enthaltende Lösung wird durch einen Heber von dem schwarzen Oxyde, das sich auf dem Boden des Gefäßes abgesetzt hat, vorsichtig abgezogen. Die Oxyde werden sodann mit heißem Wasser, dem man ein wenig Alkohol zugesetzt hat, gewaschen und in eine geräumige Retorte gebracht. Bei diesem Proceß entweicht, wenn er vorsichtig ausgeführt wird, keine Spur Osmiumsäure; ein Vortheil, der nicht zu verachten ist, weil die Angaben über die schädlichen Wirkungen dieses Körpers auf die Lungen keineswegs übertrieben sind, und man nicht vorsichtig genug sein kann, die Einathmung zu vermeiden.

Die Lösung der Alkalisalze enthält nur einen Theil des im Erz enthaltenen Osmiums. Der andere Theil befindet sich bei dem Gemenge der Oxyde und muß durch Destillation getrennt werden. Zu diesem Zweck muß die Retorte mit einem Sicherheitsröhre, das durch den Tubulus geht, und mit einer kalt gehaltenen Vorlage versehen sein, welche durch eine gebogene Röhre mit zwei oder drei Woulfe'schen Flaschen in Verbindung steht, die eine concentrirte Lösung von caustischem Kali und etwas Alkohol enthalten und ebenfalls abgekühlt werden. Hierauf wird concentrirte Salzsäure vorsichtig in kleinen Mengen durch das Sicherheitsrohr in die Retorte gegossen. Die eintretende Reaction ist oft heftig,

wobei viel Hitze frei wird und ein Theil der Osmiumsäure unmittelbar übergeht und sich in der Vorlage zu farblosen Nadeln verdichtet. Wenn ein großer Ueberschuß an Säure zugegeben ist, die Reaction ganz aufgehört hat und die Retorte kalt geworden ist, kann sie in einem Sandbade erhitzt werden. Die Osmiumsäure destillirt allmählig über, und condensirt sich in der Vorlage und den Woulfe'schen Flaschen. Besonders ist darauf zu sehen, daß der Retortenhals nicht zu eng sei, weil sonst eine vollständige Verstopfung durch die condensirte Osmiumsäure eintritt. Dieselbe Vorsicht ist bei den Verbindungsröhren zwischen der Vorlage und den Woulfe'schen Flaschen zu beachten. Die Destillation wird noch einige Zeit nach dem letzten Auftreten von Osmiumsäure in dem Halse der Retorte fortgesetzt; wenn dieser dann heiß wird, so geht die condensirte Säure in Form öligler Tropfen in die Vorlage über.

Wenn die Destillation beendigt ist, läßt man die Retorte erkalten und trennt sie von der Vorlage, welche sofort mit einem Kork verschlossen wird. Durch allmähliges Erhitzen im Wasserbade wird sodann die darin enthaltene Osmiumsäure in die Woulfe'schen Flaschen übergetrieben, wo sie sich in der alkalischen Flüssigkeit condensirt und durch den Alkohol zu osmigsauerm Kali reducirt wird. Die so erhaltene Lösung wird zu derjenigen gegeben, welche unmittelbar aus der durch Schmelzen des Erzes gewonnenen Masse erhalten war, und liefert nach dem Abdampfen im Wasserbade und Erkalten Krystalle von osmigsauerm Kali, welches nur wenig in concentrirten Salzlösungen löslich ist. Die Mutterlauge enthält nur Spuren von Osmiumsäure und kann als werthlos weggegossen werden.

Die aus der Retorte gegossene Lösung hat eine dunkelbraunrothe Farbe; sie wird zur Trockne verdunstet, wieder in heißem Wasser gelöst, nochmals nach Zusatz von wenig

Salzsäure eingedunstet und in dieser Weise wiederholt behandelt, bis kein Geruch nach Osmiumsäure bemerkbar ist. Eine kalte und gesättigte Lösung von Chlorkalium wird sodann in grossem Ueberschufs zugefügt. Diese löst die Chloride des Eisens und Palladiums, sofern sie zugegen sind, während Platin, Iridium, Rhodium und Ruthenium als in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium unlösliche Doppelsalze ungelöst bleiben. Die ungelöste Masse wird mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium, welches aus den oben angegebenen Gründen dem Salmiak vorzuziehen ist, gut ausgewaschen. Hierdurch wird fast die ganze Menge des Eisens und Palladiums entfernt, während die unlöslichen Verunreinigungen des Erzes bei dem Gemische der Doppelchloride zurückbleiben.

Ueber die Substitution electronegativer Körper an
die Stelle der Metalle in Sauerstoffsalzen;
von *P. Schützenberger* *).

Ich vermuthete, dafs man durch die Einwirkung solcher Verbindungen, wie Einfach-Chlorjod, Einfach-Bromjod, Einfach-Chlorschwefel, Jodcyan u. a., auf Sauerstoffsalze eine Substitution des in den letzteren enthaltenen Metalls durch Brom, Jod, Schwefel, Cyan u. a. bewirken könne; die in jenen Verbindungen den electropositiveren Bestandtheil abgebenden Körper, Brom, Cyan u. s. w., könnten an die Stelle des Metalls in Folge solcher wechselseitiger Zersetzungen

*) Compt. rend. I,II, 135