

Specificisches Gewicht.

Gewicht des Wassers im Pyknometer . . . 0.1898 bei 21°
 » » Kohlenwasserstoffes 0.1792 bei 21°

Demnach ist das spezifische Gewicht des Tetramethylthiophens bei 21°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur = 0.9442.

Das Tetramethylthiophen giebt, wie zu erwarten war, keine Indopheninreaction.

Odessa. Universitäts-Laboratorium.

337. Karl Seubert: Ueber das Atomgewicht des Osmiums.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
 (Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter den heute als Atomgewichte der Elemente angenommenen Werthen erscheint aus theoretischen Gründen vor allen das Atomgewicht des Osmiums einer Neubestimmung dringend bedürftig.

Zu Anfang des Jahres 1878 war die Stellung der Platinmetalle und der Edelmetalle Silber und Gold im natürlichen Systeme der Elemente die folgende¹⁾:

Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silber
Ru 103.5	Rh 104.1	Pd 106.2	Ag 107.66
Osmium	Iridium	Platin	Gold
Os 198.6	Ir 196.7	Pt 196.7	Au 196.2

Die unzweifelhaft nahe Verwandtschaft zwischen Ruthenium und Osmium einerseits, Silber und Gold andererseits liessen es gerechtfertigt erscheinen, diese Elemente je in eine Vertikalreihe, mithin in die gleiche natürliche Gruppe zu stellen, obgleich die damals als Atomgewichte dieser Elemente geltenden Werthe eine andere Reihenfolge als die oben angegebene erfordert hätten. Dieselben zeigten nämlich in der zweiten Reihe die Beziehung

$$\text{Os} > \text{Ir} = \text{Pt} > \text{Au},$$

während die Theorie voraussetzte

$$\text{Os} < \text{Ir} < \text{Pt} < \text{Au}.$$

¹⁾ Vergl. Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 3. Aufl. Breslau 1876. S. 293.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Lothar Meyer habe ich 1878 das Atomgewicht des Iridiums¹⁾ neu bestimmt und dasselbe zu 192.5, also in der That kleiner als das des Platins gefunden. 1881 wies ich nach, dass das Atomgewicht des Platins²⁾ 194.3 ist, also ebenfalls erheblich kleiner als seither angenommen, dagegen entschieden grösser als das des Iridiums. Die von mir gefundenen Werthe wurden 1884 von W. Halberstadt³⁾, der auf theilweise von den meinen ganz unabhängigen Wegen zum gleichen Ergebniss gelangte, bestätigt. Damit war aber auch die Stellung des Platins vor dem Golde bestimmt und die Reihe



zeigte nunmehr nur noch eine, freilich aber die auffallendste Ausnahme in Osmium. Das Atomgewicht des Goldes konnte schon früher als ziemlich genau bestimmt gelten, denn die auf dasselbe bezogenen Atomgewichte, so z. B. das des Quecksilbers, stimmten mit den auf anderen Wegen erhaltenen genügend überein. In der That haben in neuester Zeit die Arbeiten von Gerhard Krüss⁴⁾ und von T. E. Thorpe und A. P. Laurie⁵⁾ für das Gold den Mittelwerth 196.7 ergeben, so dass dasselbe endgültig hinter das Platin einzureihen ist. Für das Osmium war aber mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Atomgewicht von höchstens 192 anzunehmen, wodurch dieses Element mit Ruthenium in die gleiche natürliche Gruppe zu stehen käme. Es sind dies die theoretischen Gesichtspunkte, welche zu nachfolgender Untersuchung den Anstoss gaben.

Das Atomgewicht des Osmiums wurde zum ersten Male 1828 von Berzelius⁶⁾ und zwar durch Analyse des Kaliumosmiumchlorides bestimmt. Die Reduction dieses Salzes im Wasserstoffstrome lieferte ein Gemisch von Osmiummetall und Chlorkalium, aus welchem das letztere durch Wasser ausgezogen und nach dem Eindampfen zur Trockene gewogen wurde; die Differenz ergab das Gewicht des Osmiums. Die aus diesem einzigen Versuche berechnete Zahl 198.6 ist seither für das Atomgewicht des Osmiums im Gebrauche gewesen. Im Jahre 1844 unternahm Edm. Frémy⁷⁾ eine Neubestimmung durch

1) Ueber das Atomgewicht des Iridiums. Inaug.-Dissert. Tübingen 1878; diese Berichte XI, 1767 (Auszug).

2) Diese Berichte XIV, a, 865; Habilitationsschrift, Ann. Chem. Pharm. 207, 1.

3) Diese Berichte XVII, b, 2962.

4) Ann. Chem. Pharm. 238, 30 und 241; diese Berichte XX, a, 205.

5) Abstracts of the Proceedings of the Chemical Society 1887, No. 37, S. 57.

6) Poggend. Ann. 13, 530; Berz. Lehrb. 3, 1213.

7) Ann. chim. phys. [3] 12, 514; Journ. f. prakt. Chem. 33, 409.

Synthese des Ueberosmiumsäureanhydrides, OsO_4 . Er verbrannte Osmiummetall im Sauerstoff und ermittelte das Gewicht des entstandenen Tetroxydes durch Auffangen desselben in einem Condensationsrohre und einer an dasselbe angefügten, mit Aetzkalkstücken beschickten Absorptionsröhre. Aus den angeführten Zahlen eines Versuches berechnet sich $\text{Os} = 199.2$, mehrere weitere Versuche sollen ein ähnliches Resultat ergeben haben, andere aber wieder eine niederere Zahl, so dass Frémy selbst das Atomgewicht des Osmiums als »nicht definitiv bestimmt« ansieht. Berechnet man einen analogen Versuch von Berzelius¹⁾, den dieser selbst nicht zur Atomgewichtsbestimmung heranzog, so erhält man die Zahl 195.0, der aus theoretischen Gründen vor den höheren Werthen der Vorzug zu gebühren schien.

Als Methode wählte ich die Analyse der Doppelsalze des Osmiumchlorides mit Kalium- und Ammoniumchlorid, weil das entsprechende Verfahren sich schon bei der Atomgewichtsbestimmung des Iridiums und Platins bewährt hatte, die Synthese oder Analyse des Osmiumtetroxydes aber in mehr als einer Hinsicht als unsicher erschien. Das von mir verwendete Material entstammt zum Theil der Sammlung des hiesigen chemischen Institutes und erwies sich als ein sehr reines Osmiumiridium. Bei der Aufschliessung desselben nach Bunsen's Methode durch Schmelzen mit Zink und nachheriges Glühen des Metallpulvers mit Chlorbaryum im feuchten Chlorstrome wurde ein Sublimat von Osmiumchlorid erhalten, das sich in dem vorgelegten Alkohol mit rother Farbe löste und beim Versetzen dieser Lösung mit Chlorammonium einen feurig rothen Niederschlag von Osmiumsalmiak lieferte.

Dieser diente als Ausgangsmaterial für die im Nachfolgenden mit I bezeichneten Präparate bezw. Analysen.

Ammoniumosmiumchlorid, $(\text{NH}_4)_2\text{Os Cl}_6$, I.

Nachdem aus dem rothen Niederschlage der Salmiaküberschuss durch eiskaltes Wasser entfernt war, was sich durch die gesättigt gelbe Farbe des Waschwassers kennzeichnet, wurde das zurückbleibende krystallinische Pulver in Wasser von etwa 50° gelöst und die Lösung in eine Glasschale abfiltrirt. Stärkere und länger andauernde Temperaturerhöhung ist zu vermeiden, da dieselbe eine theilweise Zersetzung hervorruft, die sich durch Abscheidung eines schwarzen, schlammigen Pulvers und das Auftreten des Geruches nach Ueberosmiumsäure bemerklich macht. Aus der tief goldgelben Lösung schieden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume kleine, aber wohl ausgebildete octaëdrische Krystalle ab, die in der Flüssigkeit tiefroth durchscheinend, im trockenen Zustande aber

¹⁾ 1828; Poggend. Ann. 13, 546.

schwarz erschienen. Sie gleichen auf den ersten Anblick denen des Iridiumsalmiaks ausserordentlich, unterscheiden sich aber bei genauerer Betrachtung durch einen bläulichen Reflex, während jene des Iridiums bräunlich schimmern. Das Pulver der Osmiumdoppelchloride ist sehr hellroth, etwa wie Antimonpentasulfid, während die entsprechenden Iridiumverbindungen ein tief dunkelkirschrothes Pulver geben. Aus der Mutterlauge dieser Krystalle wurde noch eine zweite Krystallisation erhalten, wobei sich die Lösung schon bis zur Undurchsichtigkeit schwarzbraun färbte. Eine vorläufige Analyse ergab für dieses zweite Präparat einen Gehalt von 43.56 pCt. Osmium.

Kaliumosmiumchlorid, K_2OsCl_6 , I.

Zur Darstellung dieses Salzes diente das bei den Analysen des vorstehenden Präparates erhaltene Metall. Dasselbe wurde mit seinem gleichen Gewichte reinen, aus Bicarbonat dargestellten Chlorkaliums innig gemischt und im trockenen Chlorstrome erhitzt. Die Aufnahme des Chlores geschah noch unter sichtbarer Rothgluth unter Erglühen der im Porzellanschiffchen in einem Verbrennungsrohre liegenden Mischung. Nach dem Erkalten wurde die mennigrothe Salzmasse mit wenig Eiswasser ausgelaugt, bis der Ueberschuss des Chlorkaliums entfernt war, das Doppelsalz in lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Das Kaliumsalz ist in seinen Lösungen beständiger als das Ammoniumsalz; dieselben bleiben, wenn erhebliche Temperaturerhöhung vermieden wird, bis zuletzt klar gelb gefärbt. Das trockene Salz gleicht der Ammoniumverbindung in der äusseren Erscheinung vollkommen, doch sind seine Krystalle meist etwas grösser und gleichmässiger ausgebildet.

Ein zweites Material an Osmium verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz. Derselbe liess es in seiner Fabrik nach eigenem Verfahren darstellen und übersandte mir 10 g dieses »reinsten Osmiums« zu meinen Untersuchungen. Mit diesem Metalle wurden die nachstehend mit II bezeichneten Präparate bezw. Analysen erhalten.

Kaliumosmiumchlorid II

wurde wie oben durch Aufschliessen des mit Chlorkalium innig gemengten Metallpulvers im Chlorstrome erhalten und nur die erste Krystallisation zur Analyse verwendet. Die späteren Krystallisationen sowie die Mutterlauge lieferten das Material für

Ammoniumosmiumchlorid II.

Die durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirte Salzmasse wurde durch Auswaschen mit Wasser von Chlorkalium befreit und

durch Erhitzen mit reinem Chlornatrium im Chlorstrom in Natrium-osmiumchlorid, Na_2OsCl_6 , übergeführt.

Die sehr concentrirte und durch Filtriren von der geringen Menge unveränderten Metalles befreite Lösung dieses Salzes lieferte auf Zusatz einer gesättigten Salmiaklösung einen reichlichen hellrothen Niederschlag von Osmiumsalmiak, der zunächst zur Entfernung der anhängenden Natriumsalze, mit verdünnter Salmiaklösung, schliesslich aber zur Verdrängung der letzteren mit Eiswasser gewaschen wurde. Umkrystallisiren aus Wasser lieferte das zur Analyse verwendete reine Material.

Die Analysen wurden im wesentlichen nach dem beim Platin angewendeten und dort ¹⁾ ausführlicher beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die Krystalle der betr. Salze wurden vor der Wägung im Achatmörser zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben und mehrere Wochen im luftleeren Raume über Phosphorpentoxyd vollständig getrocknet. Sie zeigten sich in der That bei der Analyse von jeder wahrnehmbaren Menge Feuchtigkeit frei.

Die Reduction des Ammoniumosmiumchlorides geschah in dem schon früher von mir beschriebenen Apparate ²⁾ durch Glühen im Wasserstoffstrom. Das Osmium hinterbleibt hierbei als ein blaugrauer, ziemlich fest zusammenhängender Schwamm, der in seiner Stabform die Höhlung des Porzellanschiffchens stark zusammengeschwunden erkennen lässt. Die Wägung dieses Osmiumschwammes kann mit völliger Schärfe geschehen, wenn man die Vorsicht gebraucht, vor Herausnahme des erkalteten Schiffchens aus der Röhre den Wasserstoff durch Kohlensäure zu verdrängen. Das Wägen der Schiffchen geschah in einem mit eingeriebenem Glasstopfen verschlossenen Taringläschen.

Der bei der Reduction des Salzes entweichende Salmiak sowie die entstandene Salzsäure wurden im Apparate zurückgehalten und der gesammte Chlorgehalt des Salzes, 6Cl , durch Fällung mit Silbernitrat und Wägung des entstandenen Chlorsilbers bestimmt.

Entsprechend wurde beim Kaliumsalze verfahren, also auch hier die bei der Reduction auftretende Salzsäure, 4HCl , bestimmt. Die Wägung des Glührückstandes, eines Gemisches von sehr fein zertheiltem Osmium und Chlorkalium, ist wie beim Platin mit einiger Unsicherheit behaftet und kann nicht »mit Stimmrecht« in die Rechnung eingeführt werden. Durch Behandlung des Gemenges mit Wasser wurde das Chlorkalium ausgezogen und wie üblich bestimmt. Das hierbei zurückbleibende Osmium kann nur umständlich und mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 18—23.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 22.

zweifelhafter Zuverlässigkeit zur Wägung gebracht werden. Eine Veraschung des Filters ist natürlich hier unthunlich, da die anhaftenden Osmiumtheilchen mit verbrennen würden, das Sammeln auf gewogenem Filter aber und Trocknen bis zum constanten Gewichte ist bei der grossen Neigung des fein zertheilten Osmiums zur freiwilligen Oxydation nicht von der Sicherheit, wie sie bei solchen Untersuchungen verlangt werden muss. In der That zeigt das trockene Metallpulver mehr oder minder stark den unverkennbaren Geruch nach Ueberosmiumsäure. Am meisten befriedigend war das Resultat beim Auswaschen mit Wasser allein, während die Verdrängung des letzteren mit Alkohol und Aether durch Bildung von Oxydationsproducten zu hohe Zahlen ergab.

Nachstehend gebe ich die analytischen Daten sowie die Resultate der Berechnung wieder, indem ich wegen der Einzelheiten der letzteren auf die von Lothar Meyer und mir erschienene Schrift ¹⁾ Bezug nehme.

Ammoniumosmiumchlorid I.

No. des Versuchs	Substanz	Osmium	Osmium
1	1.8403 g	0.7996 g	43.450 pCt. Min.
2	2.0764 »	0.9029 »	43.484 » Max.
3	2.1501 »	0.9344 »	43.459 »
[3]	6.0668 g	2.6369 g	43.464 pCt.

$$(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6 : \text{Os} = 6.0668 : 2.6369 \text{ [3]}$$

$$\text{Os} : \text{O} = 11.957 : 1 \left\{ \begin{array}{l} \text{Min. 11.949} \\ \text{Max. 11.966} \end{array} \right.$$

$$\text{Os} : \text{H} = 190.83 : 1 \left\{ \begin{array}{l} \text{Min. 190.71} \\ \text{Max. 190.98} \end{array} \right.$$

Die Bestimmung des Gesamtchlors ergab:

No. des Versuchs	Substanz	Chlorsilber	Chlor
1	1.8403 g	3.5897 g	48.233 pCt.
2	2.0764 »	4.0460 »	48.182 »
3	2.1501 »	4.1950 »	48.247 »
[3]	6.0668 g	11.8307 g	48.221 pCt.

$$(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6 : 6\text{AgCl} = 6.0668 : 11.8307 \text{ [3]}$$

$$\text{Os} : \text{O} = 12.0205 : 1 \left\{ \begin{array}{l} \text{Min. 12.007} \\ \text{Max. 12.042} \end{array} \right.$$

$$\text{Os} : \text{H} = 191.85 : 1 \left\{ \begin{array}{l} \text{Min. 191.62} \\ \text{Max. 192.19} \end{array} \right.$$

¹⁾ Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig, Breitkopf und Härtel 1883.

Aus dem Metallgehalte des Salzes und dem Chlorsilber dagegen berechnet sich:

$$\begin{aligned} \text{Os} : 6 \text{AgCl} &= 2.6369 : 11.8307 \quad [3] \\ \text{Os} : \text{O} &= 11.984 : 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Min. } 11.976 \\ \text{Max. } 11.999 \end{array} \right. \\ \text{Os} : \text{H} &= 191.27 : 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Min. } 191.14 \\ \text{Max. } 191.50 \end{array} \right. \end{aligned}$$

Es sei hier bemerkt, dass die Chlorbestimmung leicht zu niedrig ausfällt und hierdurch zu hohe Werthe für das Atomgewicht giebt; die hieraus berechneten Zahlen sind daher Maximalwerthe.

Ammoniumosmiumchlorid II.

Substanz	Osmium	Osmium	Chlorsilber	Chlor
2.1345 g	0.9275 g	43.454 pCt.	4.1614 g	48.212 pCt.

$$(\text{NH}_4)_2 \text{OsCl}_6 : \text{Os} = 2.1345 : 0.9275 \quad [1]$$

$$\text{Os} : \text{O} = 11.9508 : 1;$$

$$\text{Os} : \text{H} = 190.74 : 1.$$

$$(\text{NH}_4)_2 \text{OsCl}_6 : 6 \text{AgCl} = 2.1345 : 4.1614 \quad [1]$$

$$\text{Os} : \text{O} = 12.0273 : 1;$$

$$\text{Os} : \text{H} = 191.96 : 1.$$

$$\text{Os} : 6 \text{AgCl} = 0.9275 : 4.1614 \quad [1]$$

$$\text{Os} : \text{H} = 11.9841 : 1;$$

$$\text{Os} : \text{O} = 191.27 : 1.$$

Kaliumosmiumchlorid I.

Substanz	Chlorkalium	Chlorkalium	Chlorsilber	Chlor
2.5148 g	0.7796 g	31.000 pCt.	2.9837 g	29.340 pCt.

$$\text{K}_2 \text{OsCl}_6 : 2 \text{KCl} = 2.5148 : 0.7796 \quad [1]$$

$$\text{Os} : \text{O} = 11.8870 : 1;$$

$$\text{Os} : \text{H} = 189.72 : 1.$$

$$\text{K}_2 \text{OsCl}_6 : 4 \text{AgCl} = 2.5148 : 2.9837 \quad [1]$$

$$\text{Os} : \text{O} = 12.0262 : 1;$$

$$\text{Os} : \text{H} = 191.94 : 1.$$

Kaliumosmiumchlorid II.

Substanz	Chlorkalium	Chlorkalium	Chlorsilber	Chlor
2.1138 g	0.6547 g	30.973 pCt.	2.5076 g	29.336 pCt.

$$\text{K}_2 \text{OsCl}_6 : 2 \text{KCl} = 2.1138 : 0.6547 \quad [1]$$

$$\text{Os} : \text{O} = 11.9141 : 1;$$

$$\text{Os} : \text{H} = 190.18 : 1.$$

$$\text{K}_2 \text{OsCl}_6 : 4 \text{AgCl} = 2.1138 : 2.5076 \quad [1]$$

$$\text{Os} : \text{O} = 12.0302 : 1;$$

$$\text{Os} : \text{H} = 192.00 : 1.$$

Die Metallbestimmung bei dieser Analyse ergab:

Substanz	Osmium	Osmium
2.1138 g	0.8405 g	39.762 pCt.

Hieraus berechnen sich folgende Werthe:

$K_2OsCl_6 : Os =$	2.1138 : 0.8405	[1]
$Os : O =$	12.0047 : 1;	
$Os : H =$	191.596 : 1.	
$Os : 2KCl =$	0.8405 : 0.6547	[1]
$Os : O =$	11.9687 : 1;	
$Os : H =$	191.02 : 1.	
$Os : 4AgCl =$	0.8405 : 2.5076	[1]
$Os : O =$	12.0148 : 1;	
$Os : H =$	191.76 : 1.	

Auch hier sind die aus dem erhaltenen Chlorsilber berechneten Werthe sicher zu hoch, jene aus dem Chlorkalium abgeleiteten aber wohl zu niedrig, da die wahrscheinlichen Fehler der Analyse die Menge des Chlorkaliums eher zu hoch als zu niedrig finden lassen.

Der Mittelwerth aller dieser Zahlen beträgt 191.12, so dass vorläufig das Atomgewicht des Osmiums

$$Os = 191$$

zu setzen ist. Ich halte aber auch diese Zahl noch für zu hoch und glaube, dass der aus dem Metallgehalte des Osmiumsalmiaks sich ergebende Werth 190.8 der Wahrheit am nächsten kommt.

Dass die Schwankungen der oben für Osmium berechneten Atomgewichtszahlen in relativ geringen Abweichungen der analytischen Ergebnisse begründet sind, zeigt die nachstehende Zusammenstellung der Resultate, in Procenten ausgedrückt.

Ammoniumosmiumchlorid, $(NH_4)_2OsCl_6$.

	Berechnet		Gefunden			
	$Os = 198.6$	$Os = 191$	I.			II.
Os	44.445	43.484	43.450	43.484	43.459	43.454
$(NH_4)_2$	8.062	8.201	—	—	—	—
Cl_6	47.493	48.315	48.233	48.182	48.247	48.212
	100.000	100.000				

Kaliumosmiumchlorid, K_2OsCl_6 .

	Berechnet		Gefunden	
	$Os = 198.6$	$Os = 191$	I.	II.
Os	40.624	39.686	—	39.762
2KCl	30.437	30.917	31.000	30.973
Cl_4	28.939	29.397	29.340	29.336
	100.000	100.000		100.071

Es ist aus diesen Zahlen weiter ersichtlich, dass die Zusammensetzung der Präparate verschiedenen Ursprungs fast völlig übereinstimmt, was für die Einheitlichkeit und Reinheit des Materiales spricht. Ferner zeigen dieselben, dass der Unterschied im Osmiumgehalte der Salze, je nach dem alten oder neuen Atomgewichte berechnet, rund ein Procent beträgt, also ein derartig hoher ist, dass er nicht durch die unvermeidlichen Fehler in den Analysen erklärt werden kann. Die Neigung der Osmiumsalslösungen zur Reduction werden die Metallbestimmungen und damit das Atomgewicht eher zu hoch als zu niedrig ausfallen lassen und wo sich dies mit einem analytischen Verfahren combinirt, das nachweislich in gleichem Sinne das Endresultat beeinflusst, wie bei den Chlorbestimmungen in diesen Versuchen, muss die erhaltene Zahl den höchsten überhaupt in Frage kommenden Werth wiedergeben; derselbe beträgt in meinen Versuchen 192, das Atomgewicht des Osmiums ist also jedenfalls kleiner als diese Zahl.

Ich betrachte diese Arbeit noch nicht als abgeschlossen und werde nach Beschaffung reichlicheren Materiales bestrebt sein, die Untersuchungsmethoden sowohl zu verschärfen als auch zu erweitern. Als sicher darf aber jetzt schon gelten, dass das Atomgewicht des Osmiums kleiner ist als das des Iridiums und dass die von der Theorie vorausgesagte Reihenfolge nunmehr durch den Versuch bestätigt erscheint:

Os	<	Ir	<	Pt	<	Au
191		192.5		194.3		196.7

Mit dieser Einreihung des Osmiums hat aber der letzte auffallende Widerspruch zwischen der Stellung, welche einem Elemente im natürlichen Systeme auf Grund seines Atomgewichtes zukommt und jener, die ihm nach seiner chemischen Natur gebührt, seine Lösung gefunden.

Tübingen, 19. Mai 1888.