

### 188. C. Paal und Conrad Amberger: Zur Kenntnis des Osmiums.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 22. März 1907.)

Wie in der nachfolgenden Mitteilung gezeigt wird, gelingt es durch Reduktion löslicher Osmiumverbindungen bei Gegenwart von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium<sup>1)</sup> zu kolloidalen Osmiumhydroxyden und schließlich auch zu kolloidalem Osmium zu gelangen.

Um den Osmiumgehalt in diesen adsorbierte organische Substanz enthaltenden Präparaten quantitativ ermitteln zu können, haben wir eine Anzahl der zur Bestimmung dieses Elementes vorgeschlagenen Methoden auf ihre Zuverlässigkeit geprüft und konnten dabei feststellen, daß einige derselben keineswegs die ihnen zugeschriebene Genauigkeit besitzen<sup>2)</sup>.

Die Bestimmung unserer kolloidalen Osmiumpräparate geschah, wie in der folgenden Mitteilung näher angegeben wird, durch Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom, wobei mit der organischen Substanz auch das Osmium zu flüchtigem Tetroxyd oxydiert wird. Die Verbrennungsprodukte wurden entweder in etwas Alkohol enthaltender Kalilauge oder in verdünntem Alkohol aufgefangen, und es handelte sich darum, das Osmium in den so erhaltenen Lösungen von Kaliumosmiat bzw. kolloidalem Osmiumtetrahydroxyd quantitativ zu bestimmen.

I. Abscheidung des Osmiums aus Alkaliosmiatlösungen in Gestalt des Frémyschen Osmioxydiamminchlorids<sup>3)</sup> (Osmyldiamminchlorid) durch Salmiak und Salzsäure und Glühen im Wasserstoffstrom, wobei elementares Osmium hinterbleibt<sup>4)</sup>.

Um die Zuverlässigkeit dieser Methode zu prüfen, gingen wir von abgewogenen Mengen reinen, sublimierten Osmiumtetroxyds (Überosmiumsäure) aus, die in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Alkohol zu Osmiat reduziert und mit überschüssiger konzentrierter Salmiaklösung und Salzsäure versetzt wurden, wobei sich das schwer lösliche Osmyldiamminchlorid abscheiden sollte. Trotz vielfach variierten Versuchsbedingungen erhielten wir ganz unbrauchbare Resultate. Anstatt der im OsO<sub>4</sub> enthaltenen theoretischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 2195 [1902].

<sup>2)</sup> Die Versuche sind in den Jahren 1903 und 1904 ausgeführt und z. T. in der Dissertation von C. Amberger (Erlangen 1904) veröffentlicht worden.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. Phys. [3] **12**, 521.

<sup>4)</sup> Classen: Ausgewählte Methoden der analyt. Chem. **1**, 277; Michaelis; Ausführl. Lehrb. d. anorgan. Chem. V. Aufl. **4**, [2], 1379, 1398.

Menge von 74.9 % Osmium fanden wir in den günstigsten Fällen, wobei mit gesättigten Lösungen gearbeitet wurde, nur 64.53 % und 66.76 % Osmium, in verdünnteren Lösungen noch weit weniger.

II. Leydié und Quenessen<sup>1)</sup> veröffentlichten vor 4 Jahren eine Methode zur Bestimmung des Osmiums, welche auf der Einwirkung von Aluminium auf eine alkalische Lösung von Natriumosmiat,  $\text{Na}_2\text{OsO}_4$ , beruht. Hierbei soll sich Osmium elementar abscheiden, das zur Reinigung mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen und in einem Asbestfilterrohr im Wasserstoffstrom geglüht wird. Die Einwirkung des Aluminiums soll bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung dauern. Eine übermäßig lange Einwirkung ist aber nach den Angaben der französischen Chemiker zu vermeiden, da sich dann neben Osmium ein in Säuren unlösliches Aluminat abscheidet. Wir können letztere Angaben bestätigen, nicht aber die Brauchbarkeit der Methode, denn es gelingt nicht, das Osmium aus der Lösung quantitativ abzuscheiden. Selbst wenn die Lösung völlig entfärbt war und sich bereits Aluminat gebildet hatte, konnte in der Flüssigkeit noch Osmium nachgewiesen werden. Auch die von Leydié und Quenessen gemachte Angabe, daß das Osmium durch Aluminium elementar abgeschieden wird, hat sich als unrichtig erwiesen. Sauerstoffbestimmungen der Osmiumfällungen ergaben Werte, die der Zusammensetzung des Osmiumdioxids nahe kommen.

Zur Prüfung der Methode wurden abgewogene Mengen Osmiumtetroxyd in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol zum Osmiat reduziert und dann Aluminium zugegeben. Das abgeschiedene Osmium wurde dann nach den Angaben von Leydié und Quenessen (s. o.) ausgewaschen und im Wasserstoffstrom reduziert. Um jede Reoxydation und auch eine eventuelle Knallgasexplosion infolge katalytischer Wirkung auszuschließen, wurde erst die Luft durch Kohlensäure verdrängt, dann im Wasserstoffstrom geglüht und hierauf der Wasserstoff durch Kohlensäure und diese durch Luft ersetzt. Die Verdrängung der Luft durch Kohlensäure ist vor dem Einleiten von Wasserstoff unbedingt erforderlich, da nicht nur feinverteiltes Osmium, sondern auch seine Oxyde durch katalytische Wirkung Knallgas-Explosionen erzeugen können.

	Gewicht des $\text{OsO}_4$ g	Form des Aluminiums	Gew. des Os g	Os gef. %	Os ber. o/o
1.	0.4665	dünner Spiraldraht	0.3709	79.5	74.9
2.	0.4098	Al-Folie	0.2755	67.22	desgl.
3.	0.4415	desgl.	0.289	66.9	desgl.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. [3] Chim. 29, 805 [1903]; Chem. Zentralbl. 1903, I, 218.

Bei Versuch 1 wurde das  $\text{OsO}_4$  in 50 ccm 5-prozentiger Natronlauge gelöst und der Aluminiumdraht 5 Stunden einwirken gelassen. Das Analysenergebnis zeigt, daß das Osmium in Säuren unlösliches Aluminat enthält. Trotzdem war noch nicht alles Osmium ausgefällt, denn das Filtrat färbte sich nach dem Ansäuern und Einleiten von Schwefelwasserstoff zuerst blau und dann schied sich flockiges, braunes Schwefelosmium ab. In den Versuchen 2 und 3 wurden sukzessive 25 Stück Aluminiumfolie eingetragen, die sich rasch unter Blaufärbung der Flüssigkeit lösten. Allmählich schied sich ein reichlicher, schwarzblauer Niederschlag ab und schließlich war die Flüssigkeit nur mehr schwach rosa gefärbt. Diese Färbung verschwand auch nach Zugabe weiterer 10 Aluminiumblätter nicht.

Die Analysen ergaben ein viel zu niedriges Resultat. Dementsprechend war in den Filtraten mit Schwefelwasserstoff auch reichlich Osmium nachzuweisen.

In der Erwartung, daß vielleicht Aluminiumamalgam eine vollständigere Ausfällung des Osmiums bewirken könnte, wurde in den beiden folgenden Versuchen der Aluminiumdraht durch Sublimatlösung oberflächlich amalgamiert. Nach 4-stündiger Einwirkung des Aluminiums wurde die Osmiumfällung in einem gewogenen Asbestfilterrohr aus schwer schmelzbarem Glase gesammelt, ausgewaschen und im Filterrohr in vacuo getrocknet. Um einen eventuellen Sauerstoffgehalt der Osmiumfällungen quantitativ bestimmen zu können, mußten diese vorher entwässert werden, was erst bei höherer Temperatur gelingt. Lag ein Oxyd des Osmiums vor, so konnte dann dasselbe durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in Osmium und Wasser übergeführt und aus der Menge des letzteren der Gehalt des an das Metall gebundenen Sauerstoffs ermittelt werden.

Zur Ausführung des Versuchs verbanden wir das Asbestfilterrohr mittels eines Gabelrohrs mit einem Kohlensäure- und Wasserstoffentwicklungsapparat, um unter vollständigem Ausschluß des Luftsauerstoffs die Substanz im Filterrohr abwechselnd in einem Strom von Kohlendioxyd und Wasserstoff erhitzen zu können<sup>1)</sup>. Nach dem Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd wurde das Filterrohr in einem kleinen Luftbade äußerst vorsichtig und langsam auf etwas über  $200^\circ$  erwärmt. Erhitzt man zu rasch, so tritt häufig ein explosionsartiges Versprühen der Substanz ein, wobei ein Teil derselben als schwarzer Rauch durch den Gasstrom weggeführt wird, außerdem entwickelt sich hierbei auch etwas Osmiumtetroxyd. Nach dem Erhitzen und nachfolgenden Erkalten im Kohlensäurestrom verbindet man das andere Ende des Filterrohres mit einem gewogenen Chlorcalciumapparat und ersetzt nun den Kohlendioxydstrom durch einen solchen von reinem, sorgfältig getrocknetem Wasserstoff. Die Reduktion beginnt schon bei Zimmertemperatur und geht bei schwachem Erwärmen ( $40\text{--}50^\circ$ ) rasch vor sich. Da das bei niedriger Temperatur reduzierte Osmium infolge seiner feinen Verteilung meist pyro-

<sup>1)</sup> Paal und Amberger, diese Berichte **38**, 1390 [1905].

phorisch ist und sich bei Luftzutritt unter Erglügen zu Osmiumtetroxyd oxydiert, so erhitzt man es im Wasserstoffstrom zur Rotglut, wodurch das Metall eine dichtere Beschaffenheit annimmt und seinen pyrophorischen Charakter verliert. Hierauf wird im Wasserstoffstrom erkalten gelassen, dieser durch Kohlensäure und diese durch Luft verdrängt und das Asbestfilterrohr und der Chlorcalciumapparat gewogen.

	Gewicht des OsO <sub>4</sub> g	Gew. des bei der Reduktion ent- standenen H <sub>2</sub> O g	daraus berech- nete Menge O g	Gewicht des reduzierten Os g	% O auf das ge- fundene Os ber. %	% Os auf OsO <sub>4</sub> bezogen %	% Os berechnet %
4	0.4216	0.0561	0.0498	0.2978	14.33	70.6	74.9
5	0.4879	0.0565	0.0502	0.335	13.05	68.8	74.9

Der Sauerstoffgehalt der beiden Osmiumfällungen kommt dem des Osmiumdioxys mit 14.35 % sehr nahe. Aus den beiden Analysen ergibt sich somit, daß auch bei Anwendung amalgamierten Aluminiums die Abscheidung des Osmiums nicht quantitativ ist, da viel zu wenig Osmium gefunden wurde, und ferner, daß die Osmiumfällungen nicht, wie Leydié und Quennessen behaupten, metallisches Osmium, sondern Osmiumdioxid beziehungsweise dessen Hydrat darstellen.

III. Nachdem die vorstehend angeführten Methoden sich zur quantitativen Bestimmung des Osmiums ungeeignet erwiesen hatten, versuchten wir, durch direkte Fällung von Kalium- oder Natriumosmiatlösungen, wie solche beim Auflösen von Osmiumtetroxyd in einer alkoholhaltigen, wäßrigen Alkalilauge entstehen, mittels verdünnter Schwefelsäure zum Ziel zu gelangen. Reine Osmiatlösungen zerfallen nach den Untersuchungen von Frémy<sup>1)</sup> und Claus<sup>2)</sup> beim Ansäuern in Osmiumdioxid und -tetroxyd. Da aber letzteres bei Gegenwart von Alkohol wieder reduziert wird, so hofften wir, aus den erwähnten, Alkohol enthaltenden Osmiatlösungen alles Osmium als unlösliches Dioxid resp. als dessen Hydrat abscheiden zu können. Eine im Hinblick auf die Untersuchungen von Frémy und Claus überraschende Tatsache stellten Mohrat und Wischin<sup>3)</sup> fest, welche fanden, daß sich reine Kaliumosmiatlösungen bei Gegenwart von Alkohol in Kalilauge und freie Osmiumsäure, H<sub>2</sub>OsO<sub>4</sub>, spalten, die

1) Journ. für prakt. Chem. [1] 33, 407, 34, 308.

2) Journ. für prakt. Chem. [1] 34, 420.

3) Zeitschr. für anorgan. Chem. 8, 153.

äußerst fein verteilt ausfällt und nur durch tagelanges Waschen alkali-frei erhalten werden kann. Man hätte erwarten sollen, daß auch hierbei ein Zerfall der freien Osmiumsäure in  $\text{OsO}_2$  und  $\text{OsO}_4$  stattfinden, dann letzteres durch den Alkohol zu  $\text{OsO}_2$  reduziert und somit ausschließflich das Dioxyd resultieren würde, da das Tetroxyd nach unseren Versuchen (s. unter Absatz VIII) auch durch Alkohol in das Hydrat  $\text{Os}(\text{OH})_4$  übergeführt wird.

Um die Methode auf ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Osmiumbestimmung zu prüfen, haben wir abgewogene Mengen Osmiumtetroxyd in 3 ccm 15-proz. Kalilauge gelöst, mit 25 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol versetzt und in bedecktem Becherglase durch Erwärmen auf 40—50° in Kaliumosmiat übergeführt. Die rotviolette Lösung säuerte man hierauf mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß an und gab noch 10 ccm Alkohol zur Verhütung einer Reoxydation zu. Nach 10—12-stündigem Stehen hatte sich ein blauschwarzer Niederschlag abgesetzt, die überstehende Flüssigkeit war farblos und frei von Osmium. Die Fällung wird dann in ein gewogenes Asbestfilterrohr in der Weise hineinfiltriert, daß die überstehende Flüssigkeit erst möglichst vom Niederschlag getrennt auf das Filter gegeben wird. Dann erst gießt man die in der Flüssigkeit suspendierte Fällung in das Filter, wobei mit der Saugpumpe nur schwach gesaugt wird und man immer erst neue Mengen aufgießt, wenn der vorhergehende Anteil abfiltriert ist. Die Fällungen filtrieren leider nur sehr langsam, auch bei voller Wirkung der Saugpumpe. Das Auswaschen geschieht mit alkoholhaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion. Schließlich wird möglichst trocken abgesaugt und das Filterrohr im evakuierten Exsiccator getrocknet. Um während des Trocknens Reoxydation zu verhüten, wurde in den mit Ätznatron beschickten Exsiccator ein Schälchen mit etwas Alkohol gegeben. Zur Überführung des Oxydhydrats in metallisches Osmium wurde wie im vorstehenden Absatz II verfahren, nur mit dem Unterschiede, daß nicht erst im Kohlen-säurestrom erhitzt, sondern nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure diese in der Kälte durch einen Strom trocknen Wasserstoffs ersetzt und dann ganz langsam und vorsichtig erwärmt, schließlich aber geglüht wurde.

	Gewicht des angewandten $\text{OsO}_4$ g	Gewicht des gefundenen $\text{Os}$ g	% $\text{Os}$ gefunden	% $\text{Os}$ berechnet
1	0.2873	0.2143	74.59	74.90
2	0.3437	0.257	74.77	74.90
3	0.1916	0.143	74.63	74.90

Die Methode liefert somit recht befriedigende Resultate. Die Genauigkeit des Verfahrens könnte wahrscheinlich noch etwas erhöht werden, wenn man nach dem Vorschlage von Moraht und Wischin

(l. c.) eine Kupferspirale vorlegen würde. Doch könnte dies nur bei einer unbequemen Verlängerung des Filterrohrs geschehen. Die lange Dauer der Filtration kann dadurch etwas verkürzt werden, daß man für die Analyse nicht mehr Substanz nimmt, als ungefähr 0.15 g Osmium entspricht.

IV. Frémy (l. c.) gibt an, daß aus Lösungen von Kaliumosmiat durch Schwefelwasserstoff Osmiumdisulfid gefällt wird. Wir versuchten, aus alkalischen Osmiatlösungen, wie sie durch Auflösen von Osmiumtetroxyd in alkoholhaltiger Natron- oder Kalilauge erhalten werden, mittels Schwefelwasserstoff das Osmium quantitativ abzuscheiden und die so erhaltenen Fällungen in metallisches Osmium überzuführen.

Da, wie vorstehend angegeben, Kaliumosmiat durch Säuren zersetzt wird, so leiteten wir erst in die alkalische Lösung Schwefelwasserstoff ein, säuerten dann mit verdünnter Schwefelsäure an und wiederholten das Einleiten des Gases. Die Fällungen besaßen jedoch nicht die von Frémy angegebene Zusammensetzung, sondern waren hydratische Oxysulfide des Osmiums von ähnlicher Zusammensetzung wie sie E. v. Meyer<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Osmiumtetroxyd erhalten hat. Bei der Reduktion unserer Niederschläge im Wasserstoffstrom beobachteten wir, daß ungefähr  $\frac{1}{3}$  des Schwefels schon bei Zimmertemperatur als Schwefelwasserstoff entweicht<sup>2)</sup>.

E. v. Meyer gibt an, daß das aus seinen Oxysulfiden reduzierte Osmium nach stundenlangem Glühen im Wasserstoffstrom schwefelfrei erhalten werden kann. Im Gegensatz hierzu ist es uns nicht gelungen, unsere Präparate schwefelfrei zu erhalten. Wir waren daher genötigt, um einigermaßen befriedigende Analysenresultate zu erhalten, den Schwefelgehalt im geglühten Osmium noch besonders zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Die Analysen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Abgewogene Mengen Osmiumtetroxyd wurden in 100 ccm 3-prozentiger Natronlauge gelöst, 1 ccm Alkohol zugesetzt, einige Zeit auf 50–70° erwärmt, dann mit verdünnter Salzsäure der Alkaliüberschuß bis zur schwach alkalischen Reaktion abgestumpft und in der Kälte Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Einleiten säuerte man mit Salzsäure an und ließ weiter auf dem Wasserbade Schwefelwasserstoff einwirken. Die schwarzbraune Fällung wurde auf einem gehärteten Filter gesammelt und mit Wasser, Alkohol und schließlich mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Nach dem

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 16, 77.

<sup>2)</sup> Über die Zusammensetzung der hydratischen Osmiumoxysulfide aus Kaliumosmiat soll in einer besonderen Mitteilung berichtet werden.

Trocknen im evakuierten Exsiccator löst man den Niederschlag quantitativ vom Filter, bringt ihn in einen Roseschenschen Tiegel, erwärmt unter beständigem Einleiten von Wasserstoff erst sehr vorsichtig, dann stärker und glüht schließlich eine Stunde über dem Gebläse. Nach dem Erkalten wird gewogen, das metallische Osmium in Königswasser gelöst, das gebildete Osmiumtetroxyd zu seiner Gewinnung abdestilliert und im Destillationsrückstande die aus dem schwefelhaltigen Osmium stammende Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

In den Filtraten und Waschwässern vom ausgefällten Schwefelosmium finden sich zuweilen Spuren von Osmium, Es wurden daher auch die Filtrate eingedampft, der Salzbückstand im Wasserstoffstrom geglüht und durch Lösen in Wasser auf metallisches Osmium geprüft. Manchmal fanden sich geringe Mengen davon, welche dann zum Niederschlag gegeben wurden.

1. 0.201 g Os = 0.1984 g Os. Ber. Os 100. Gef. Os 98.7.

2. 0.3687 » OsO<sub>4</sub> = 0.2784 » » » » 74.9. » » » 75.4.

Bei Analyse 1 wurde von metallischem Osmium ausgegangen, im Sauerstoffstrom oxydiert und das Tetroxyd in alkoholhaltiger Natronlauge aufgefangen. Für die Analyse 2 und die nachfolgenden diente reines Osmiumtetroxyd. In obigen Analysen wurde der Schwefelgehalt des geglühten Osmiums nicht bestimmt.

Bei den nachstehenden Versuchen ermittelte man in der oben angegebenen Weise den Gehalt an Schwefel und brachte ihn in Abzug.

	Gewicht des angew. OsO <sub>4</sub>	Gewicht des reduz. Os	S-Gehalt des Os, als BaSO <sub>4</sub>	% Os gef. S-frei	% Os ber.
	g	g	g		
3.	0.3749	0.2884	0.032	75.75	74.90
4.	0.353	0.271	0.046	74.99	74.90
5.	0.4762	0.3613	0.0742	73.73	74.90
6.	0.4368	0.3235	0.015	73.63	74.90

Wie aus der Tabelle ersichtlich, liefert die Methode keine besonders genauen Resultate. In einigen unserer ersten kolloidalen Osmiumpräparate (siehe die folgende Mitteilung) wurde der Osmiumgehalt nach diesem Verfahren bestimmt, da wir zu jener Zeit eine zuverlässigere und einfachere Bestimmungsweise noch nicht ausgearbeitet hatten.

V. Für die Darstellung unserer kolloidalen Osmiumpräparate kam wesentlich die Reduktion alkalischer Osmiatlösungen bei Gegenwart von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium mittels Hydrazinhydrat in Betracht. Es war daher notwendig zu prüfen, ob alkalische Osmiatlösungen durch dieses Reduktionsmittel in elementares Osmium übergeführt werden, und ob der Reduktionsprozeß auch quantitativ verläuft.

Wir gingen von gewogenen Mengen Kaliumosmiat oder Osmiumtetroxyd, das in bekannter Weise in Osmiat übergeführt wurde, aus. Die Lösungen wurden mit Hydrazinhydrat auf 60—80° erwärmt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung ging die rote Farbe des Osmiats in tiefblau über; nach weiterer Zugabe von Hydrazin schied sich ein braunschwarzer, äußerst feinverteilter Niederschlag ab, doch blieb die überstehende Flüssigkeit, die auf erneuten Zusatz von Hydrazin, offenbar katalytisch, immer wieder Gasentwicklung gab, stets schwach gelb gefärbt.

Die Fällung konnte erst nach Zusatz einiger Tropfen Salmiaklösung filtrierbar gemacht werden und wurde auf gehärtetem Filter gesammelt und alkali- und salmiakfrei gewaschen, was sehr lange Zeit in Anspruch nimmt. Das Filtrat enthält noch beträchtliche Mengen Osmium. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat führt also zu keiner quantitativen Abscheidung des Osmiums. Der Niederschlag wurde dann zur Verdrängung des Wassers mit Alkohol gewaschen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Er bildete ein schwarzes Pulver, das, völlig entwässert, in Salzsäure unlöslich war und starke katalytische Wirkung auf Wasserstoffperoxyd und Hydrazin zeigte.

Aus 1.4127 g  $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ , in 0.5 g NaHO und 100 ccm  $H_2O$  gelöst und mit  $N_2H_4 \cdot H_2O$  reduziert, wurden 0.771 g Niederschlag erhalten, welcher, wie die Analyse ergab (s. unten), im ganzen 16.22 % Wasser und Sauerstoff enthielt. Die Menge der Fällung entspricht daher nur 0.6461 g  $Os = 88.4$  % der Theorie, während die angewandte Menge Kaliumosmiat 0.731 g  $Os$  bei quantitativer Abscheidung hätte liefern müssen.

Bei einem 2. Versuch, bei dem wir von einer größeren Menge  $OsO_4$  ausgingen, das in Natriumosmiat übergeführt und dann reduziert worden war, erhielten wir ein ähnliches Ergebnis; es war wieder ein Teil des Osmiums in Lösung geblieben. Die Analyse der so erhaltenen Fällungen ergab, daß sie noch Wasser und reichlich Sauerstoff enthielten. Die Bestimmung des Wassers geschah durch Erhitzen im Kohlensäurestrom, nachdem vorher die Luft durch dieses Gas verdrängt worden war, in dem in Absatz II zur Sauerstoffbestimmung angegebenen Apparat, nur mit dem Unterschiede, daß an Stelle des Asbestfilterrohres ein U-Rohr kam, das die exsiccatorrockne, abgewogene Substanz enthielt und in einem Paraffinbade erhitzt wurde.

Durch Erhitzen bis 260° wurde das mechanisch eingeschlossene und das Hydratwasser verflüchtigt, dessen Menge sich aus der Gewichtszunahme des vorgelegten Chlorcalciumrohres ergab, aus dem vor der Wägung die Kohlensäure durch trockne Luft verdrängt worden war. Der an Osmium gebundene Sauerstoff wurde dann durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, ebenfalls bis 260°, in Wasser übergeführt, und wie angegeben bestimmt. Die Analyse der beiden oben erwähnten Osmiumfällungen ergab folgendes Resultat:

	Gew. der Fällung g	H <sub>2</sub> O im CO <sub>2</sub> -Strom g	H <sub>2</sub> O-Gehalt %	H <sub>2</sub> O im H-Strom g	Sauerstoff-gehalt %	
1	0.5403	0.0087	1.61	0.0888	14.85	} Der %-Gehalt an Sauerstoff ist auf die wasserfreie Substanz berechnet.
2	0.8827	0.0078	0.88	0.1318	13.39	
3	0.432	0.0625	14.57	0.0115	2.76	

Wie aus den Analysen 1 und 2 ersichtlich ist, wird bei der Reduktion von Osmiaten in Gegenwart überschüssigen Alkalis durch Hydrazinhydrat nicht elementares Osmium, sondern ein Oxyd resp. Oxydhydrat desselben ausgefällt, dessen Zusammensetzung den des Osmiumdioxys, welches 14.35 % Sauerstoff enthält, nahe kommt.

Das Präparat der Analyse 3 ist dagegen durch Reduktion von Kaliumosmiat in ganz schwach alkalischer Lösung mittels Hydrazinhydrat gewonnen worden. Das Reduktionsprodukt enthält nur wenig Sauerstoff, besteht also zum großen Teil aus elementarem Osmium. Sein hoher Wassergehalt ist auf ungenügend langes Trocknen in vacuo zurückzuführen. Hydrazinhydrat verhält sich demnach gegen alkalische Osmiatlösungen wie naszierender Wasserstoff aus Aluminium. (s. Absatz II).

Versuche durch Einleiten gasförmigen Wasserstoffs in eine alkalische Osmiatlösung elementares Osmium abzuscheiden, führten nicht zum Ziel. Es trat nur Dunkelfärbung, aber keine Fällung ein.

VI. Die nachfolgenden Versuche bezweckten, eine Methode zu finden, Osmiumtetroxyd, wie es durch Erhitzen von Osmiumpräparaten im Sauerstoffstrom erhalten wird, quantitativ in elementares Osmium überzuführen. Damit würde der Vorteil erreicht, die Zwischenstufe des Alkaliosmiats auszuschalten und den Gang der Analyse zu verkürzen, da das Auswaschen der aus alkalischen Osmiaten erhaltenen Fällungen, die stets Alkali adsorbiert enthalten, viel Zeit in Anspruch nimmt.

Wir gingen dabei von der Überlegung aus, daß die Tendenz des Osmiums, sich durch den Luftsauerstoff zu flüchtigem Tetroxyd zu oxydieren, durch Zusatz von Ammoniak und Salmiak aufgehoben werden könnte, da Ammoniak reduzierend auf das Oxyd einwirkt.

Abgewogene Mengen Osmiumtetroxyd wurden in einer flachen Schale in 15 ccm Alkohol gelöst und 1 g Salmiak in 10 ccm verdünntem Ammoniak zugegeben. Die so erhaltene Flüssigkeit brachte man dann auf dem Wasserbade zur Trockne und gab den Rückstand möglichst quantitativ in ein gewogenes Asbestfilterrohr aus schwerschmelzbarem Glase, worauf der Salmiak durch vorsichtiges Erhitzen im Wasserstoffstrome verflüchtigt und das hinterbleibende Osmium gelüht wurde.

	Gewicht des OsO <sub>4</sub> g	Gewicht des Os g	Os gef. %	Os ber. %
1	0.3165	0.2325	73.46	74.90
2	0.2256	0.1657	73.47	74.90
3	0.3308	0.2425	73.31	74.90

Es wurden somit nach dieser Methode ungefähr 1.5 % Os zu wenig gefunden. Ob dieser Verlust durch Oxydation und Verflüchtigung von OsO<sub>4</sub> oder, was wir für wahrscheinlicher halten, dadurch bedingt war, daß beim Verflüchtigen des Salmiaks etwas Osmium mechanisch mitgerissen wurde, muß dahingestellt bleiben. In letzterem Falle würde sich wohl durch Verminderung des Salmiakzusatzes ein genaueres Resultat erreichen lassen.

VII. Osmiumtetroxyd wird von Alkohol leicht gelöst und nach kurzem Stehen, rascher beim Erwärmen, verschwindet der charakteristische Geruch des Oxyds, und an seine Stelle tritt der des Aldehyds, Um eine möglichst weitgehende Reduktion zu erzielen, haben wir die alkoholische Lösung mit wäßrigem, verdünntem Formaldehyd versetzt. Wird diese Mischung erwärmt oder längere Zeit sich selbst überlassen, so färbt sie sich immer dunkler und wird schließlich undurchsichtig schwarzblau. Im durchfallenden Licht in dünner Schicht erscheint jedoch die Lösung vollkommen klar. Das Reduktionsprodukt ist in der alkoholisch-wäßrigen Flüssigkeit kolloidal gelöst. Nach einiger Zeit, meist nach einigen Stunden, manchmal auch früher, tritt Gelbildung ein, und das Reduktionsprodukt fällt in feinen, blauschwarzen Flocken aus. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos und frei von Osmium. Die Ausflockung wird durch Erwärmen beschleunigt. Der so erhaltene Niederschlag stellt jedoch keineswegs elementares Osmium, sondern ein Oxyhydrat desselben dar.

Um es in das Metall überzuführen und quantitativ zu bestimmen, haben wir die Fällung in gewogenem Asbestfilterrohr an der Saugpumpe abfiltriert, wobei nach Absatz III (s. o.) verfahren wurde. Infolge der feinflockigen Beschaffenheit des Reduktionsproduktes nimmt das Filtrieren sehr lange Zeit, 1—2 Tage, in Anspruch. Die Überführung in metallisches Osmium geschah ebenfalls nach Absatz II und III.

	Gewicht des OsO <sub>4</sub> g	Gewicht des Os g	Os gef. %	Os ber. %
1	0.3695	0.2745	74.29	74.90
2	0.4405	0.3275	74.34	74.90
3	0.334	0.2485	74.40	74.90
4	0.3334	0.2499	74.95	74.90

Der in den Versuchen 1—3 etwas zu niedrig gefundene Osmiumgehalt dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich beim Übergang des Osmiumoxydsols in das Gel manchmal etwas von dem letzteren so fest an den Wänden des Becherglases ansetzt, daß es nur schwierig vollständig davon abgelöst werden kann.

Bei den Versuchen 1—3 wurde das  $\text{OsO}_4$  in 75 ccm Alkohol gelöst, 75 ccm Wasser und bei 1 3 g, bei 2 und 3 2 g der käuflichen Formaldehydlösung zugegeben. Bei Versuch 4 lösten wir das  $\text{OsO}_4$  in 50 ccm Alkohol und gaben 50 ccm Wasser und 15 Tropfen Formaldehydlösung zu.

Wir versuchten auch statt des Filterrohres zur Filtration und Reduktion der Fällung einen Gooch-Tiegel zu verwenden, wobei im Wasserstoffstrom auf 230—250° erhitzt wurde. Der Versuch mislang aber, da das so erhaltene Osmium derart pyrophorisch war, daß es beim Erkalten im Wasserstoffstrom sofort nach Zutritt der Luft zu glühen begann und allmählich in  $\text{OsO}_4$  überging.

Die Untersuchung des Reduktionsproduktes ergab, daß es nicht elementares Osmium, sondern ein Oxydhydrat dieses Elements darstellt, das sich mit braungrüner Farbe in Salzsäure löst und beim Erhitzen im Proberöhrchen verknistert. Eine genaue Bestimmung der Oxydationsstufe ist uns aber infolge der leichten Zersetzlichkeit der Substanz in der Wärme nicht gelungen. Wie alle Gele hält auch das Reduktionsprodukt Wasser hartnäckig fest. Obwohl das im Asbestfilterrohr gesammelte Produkt längere Zeit im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet worden war, enthielt es reichlich Wasser. Für die Bestimmung des gebundenen Sauerstoffs muß aber vorher das absorbierte und Hydratwasser entfernt sein. Die Wasserstoff- und Sauerstoffbestimmung geschah nach Absatz V, resp. II und III. Trotz vorsichtigsten Erhitzens der Substanz im Asbestfilterrohr, durch welches ein Kohlensäurestrom ging, trat stets ein mehr oder minder starkes Verknistern und Zerstäuben ein, und ein Teil der Substanz wurde dann als schwarzer Rauch vom Gasstrom fortgeführt. Von drei Versuchen gelang nur einer, bei dem die Zerstäubung auf ein Minimum beschränkt blieb. Ein Verlust an Osmium tritt aber immer ein, weil ein Teil der Substanz sich zersetzt unter Bildung von Osmiumtetroxyd, dessen Sauerstoff der Substanz unter Reduktion entzogen wird. Daher muß die Sauerstoffbestimmung etwas zu niedrige Werte liefern.

0.1855 g Sbst. ergaben nach dem Erhitzen im Kohlensäurestrom beim Zurückwiegen des Asbestfilterrohres einen Gewichtsverlust von 0.0365 g, während die Gewichtszunahme im Chlorcalcium-Apparat nur 0.0102 g = 5.48 %  $\text{H}_2\text{O}$  betrug. Die Differenz ist auf flüchtiges  $\text{OsO}_4$  zurückzuführen, das durch das Chlorcalcium nicht absorbiert worden war. Bei der Reduktion im Wasserstoffstrom ergaben 0.149 g der auf vorstehende Art entwässerten Substanz 0.023 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.02044 g O = 13.72 % Sauerstoff. Die Menge des verflüchtigten  $\text{OsO}_4$ , aus der obigen Differenz ermittelt, betrug 0.0263 g, entsprechend 0.0066 g Sauerstoff = 3.5 % O auf die ursprüngliche Substanz bezogen. Der Gesamtsauerstoffgehalt ist somit etwas höher als der Zusammensetzung des Osmiumdioxys entspricht. Für die quantitative Bestim-

mung des Osmiumtetroxyds durch direkte Überführung des Reduktionsproduktes in metallisches Osmium kommen jedoch die bei der Wasser- und Sauerstoffbestimmung sich ergebenden Fehler nicht in Betracht, weil das Decrepitieren und die Zersetzung der Substanz nur beim Erhitzen im Kohlensäurestrom stattfinden. Letztere Manipulation fällt aber, wenn es sich nur um die Bestimmung des Osmiums handelt, weg. Wird in der schon mehrfach angegebenen Art die Luft in der Kälte durch Kohlensäure verdrängt und diese durch einen Wasserstoffstrom, der schon bei 30—40° reduzierend wirkt, so tritt hierbei weder Zerstäuben ein, noch entsteht  $\text{OsO}_4$ , und man kann dann vorsichtig die Temperatur ohne Verlust an Substanz bis zur Rotglut steigern.

VIII. Da Formaldehyd, wie vorstehend gezeigt, das Osmiumtetroxyd nur zum Dioxyd zu reduzieren vermag, haben wir bei den nachfolgenden Versuchen den Aldehyd weggelassen und nur Alkohol als Reduktionsmittel verwendet. Wird Osmiumtetroxyd in Alkohol gelöst, so erhält man eine hellgelbe Lösung, die anfangs noch den Geruch des Tetroxyds zeigt, sich aber bei längerem Stehen, in direktem Sonnenlicht in einer halben Stunde, tiefblau färbt und dann nach Acetaldehyd riecht. Eine Ausscheidung des kolloidal gelösten Reduktionsproduktes findet aber meist erst nach 5—6 Stdn. statt. Durch Erwärmen der mit etwas Wasser verdünnten Flüssigkeit werden Reduktion und Ausflockung beschleunigt.

Im farblosen Filtrat ist Osmium nicht vorhanden.

Das Reduktionsprodukt zeigt dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie das im vorstehenden Absatz VII beschriebene, ist also  $\text{Os}(\text{OH})_4$ . Diese Reduktionsmethode eignet sich ebenfalls gut zur quantitativen Bestimmung des Osmiums, wie die nachfolgenden Analysen zeigen.

	Gewicht des angew. $\text{OsO}_4$	Gewicht des gef. Os	Os gef.	Os ber.
	g	g	%	%
1	0.2878	0.2145	74.53	74.90
2	0.241	0.1802	74.77	74.90
3	0.334	0.2485	74.40	74.90

Die Ausführung der Analysen geschah durch Auflösen abgewogener Mengen des Tetroxyds in 15 ccm Alkohol, Zugabe von 50 ccm Wasser und Stehen im Licht in bedecktem Becherglase. Die Ausflockung wurde durch Erwärmen befördert.

Zur Wasser- und Sauerstoffbestimmung im Reduktionsprodukt wurde eine größere Menge Tetroxyd reduziert und im übrigen genau wie im vorstehenden Absatz VII verfahren. 0.552 g Reduktionsprodukt, im Kohlensäurestrom erhitzt, gaben im Chlorcalcium-Apparat 0.0555 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 10.05 %

Wasser. Der Gewichtsverlust im U-Rohr betrug aber 0.0822 g. Die Differenz = 0.0267 g entspricht also dem verflüchtigten  $\text{OsO}_4$ . Die Sauerstoffbestimmung im Wasserstoffstrom lieferte 0.0739 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.0656 g Sauerstoff = 13.21 % O auf wasserfreie Substanz bezogen. In 0.0267 g des verflüchtigten  $\text{OsO}_4$  sind 0.0066 g O = 1.2 %, auf die ursprüngliche Substanz berechnet, enthalten, so daß der gesamte Sauerstoffgehalt 14.41 % beträgt, fast genau übereinstimmend mit dem Sauerstoffgehalt des Osmiumdioxids zu 14.35 %.

Alkohol reduziert also wie Formaldehyd in Lösung das Tetroxyd zum Dioxydhydrat.

IX. Da Hydrazinhydrat möglicherweise das in Alkohol gelöste Osmiumtetroxyd zu elementarem Osmium reduzieren konnte, haben wir abgewogene Mengen des Tetroxyds in je 25 ccm Alkohol gelöst, mit 10—15 ccm Wasser verdünnt und Hydrazinhydrat in geringem Überschuß einwirken lassen. Die Reduktion tritt augenblicklich ein, verläuft aber unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen nicht ganz gleichmäßig. Meist entsteht ein blauschwarzer Niederschlag, und die überstehende Flüssigkeit wird nach einigem Stehen farblos; in einem anderen Falle erhielten wir aber einen braunschwarzen, flockigen Niederschlag, und die überstehende Lösung war durch ein Sol braun gefärbt, das erst nach mehrtägigem Stehen zur Ausflockung kam. Erwärmen beschleunigte die Abscheidung nur wenig, Zusatz von Salmiak verzögerte sie.

Die in einem Astbestfilterrohr gesammelten Niederschläge filtrieren sehr langsam.

0.168 g Sbst.: 0.1258 g Os.

Ber. Os 74.90. Gef. Os 74.88.

Wie die Untersuchung eines mit Hydrazinhydrat erhaltenen, schwarzbraunen Reduktionsproduktes zeigte, ist es nicht elementares Osmium, sondern enthält beträchtliche Mengen gebundenen Sauerstoffs. Die Substanz wurde durch Erhitzen im Kohlensäurestrom bis  $230^\circ$  entwässert und dann das durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei  $230^\circ$  gebildete Wasser und Osmium bestimmt. Die Substanz zeigte die schon bei anderen Reduktionsprodukten (s. Absatz VII und VIII) beobachtete leichte Zersetzlichkeit beim Entwässern im Kohlensäurestrom. Es trat schwaches Verknistern ein, außerdem aber bildete sich auch etwas Osmiumtetroxyd, das mit dem Gasstrom verflüchtigt und durch seinen charakteristischen Geruch bemerkt wurde. Dementsprechend ist der Gehalt an Osmium und Sauerstoff etwas zu niedrig gefunden worden. Diese Zersetzung tritt jedoch nur beim Erwärmen im Kohlensäurestrom ein, kommt daher, wenn es sich allein um die Bestimmung des Osmiums handelt, nicht in Betracht, wie auch die oben angeführte genaue Osmiumbestimmung zeigt.

0.2891 g  $\text{OsO}_4$  lieferten, in das Reduktionsprodukt übergeführt, 0.213 g Os und 0.02 g Reduktionswasser = 0.0177 g O.

Ber. Os 74.90, O — .

Gef. » 73.81, » 7.74.

Der Prozentgehalt an Sauerstoff ist auf das wasserfreie Reduktionsprodukt berechnet und entspricht fast theoretisch der Zusammensetzung  $\text{OsO}$ , welches 7.73 % Sauerstoff enthält; doch kann diese Übereinstimmung eine zufällige sein und in dem Produkt auch ein Gemisch von Osmium mit höheren Oxyden vorliegen.

X. Auf die schon seit längerer Zeit bekannte Tatsache, daß Osmiumtetroxyd aus angesäuerten Jodkaliumlösungen Jod frei macht<sup>1)</sup>, gründete E. A. Klobbie<sup>2)</sup> vor einigen Jahren eine titrimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Osmiummengen. Er bestimmte das nach der Gleichung:



frei werdende Jod durch Titration mit  $\frac{1}{100}$ -Thiosulfatlösung (Tüpfelmethode, Stärke als Indicator) und gibt an, daß nach diesem Verfahren der  $\text{OsO}_4$ -Gehalt in Lösungen bis auf 0.01 % genau bestimmt werden kann.

Werden wäßrige Lösungen von Osmiumtetroxyd mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit erst gelb, dann immer dunkler, und nach einiger Zeit scheiden sich blauschwarze Kryställchen ( $\text{OsO}_3$ ?) ab. Titriert man die nach einstündigem Stehen braunrote Flüssigkeit (Farbe des Jodjodkaliums, Klobbie bezeichnet die Farbe als grün) mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat, so färbt sich die Lösung rot wie Eisenrhodanat, und es ist schwierig, beim Tüpfeln auf Stärkekleisterpapier den Punkt zu erkennen, wo gerade alles Jod gebunden ist, denn die Lösung hinterläßt auf dem Papier einen weinroten Flecken, der von den rotvioletten Färbung, welche die noch etwas Jod enthaltende Lösung erzeugt, kaum zu unterscheiden ist. Dementsprechend haben wir bei einer Reihe von Bestimmungen nur 83—95 % vom angewandten  $\text{OsO}_4$  wiedergefunden, wobei die größten Abweichungen bei konzentrierteren Lösungen erhalten wurden. Die Methode ist wahrscheinlich nur für ganz verdünnte Osmiumtetroxydlösungen brauchbar.

Von den vorstehend angeführten, z. T. neuen Methoden haben sich Nr. I, II, V und X zur Bestimmung des Osmiums im Osmiumtetroxyd und in Alkaliosmiaten als unbrauchbar erwiesen. Die von uns zur Bestimmung des Os in Osmiäten ausgearbeitete Methode III gibt gute, das Verfahren IV etwas zu niedrige Resultate. Für die Bestimmung des Os in Osmiumtetroxyd eignen sich die Methoden VII, VIII und IX, während nach VI etwas zu geringe Werte für Os erhalten werden

<sup>1)</sup> Rose, Lehrb. der analyt. Chem. I, 376.

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. 1898, II, 69.