

189. C. Paal und Conrad Amberger: Über kolloidale Metalle der Platingruppe. III.

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

(Eingegangen am 22. März 1907.)

In zwei Mitteilungen¹⁾ haben wir über die Darstellung von kolloidalem Platin, Iridium, Palladium und Palladiumwasserstoff berichtet, die als Adsorptionsverbindungen mit protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium²⁾ gewonnen wurden. Als Reduktionsmittel dienten uns teils Hydrazinhydrat, teils Wasserstoff, zur Darstellung des Iridiumsols kam auch Natriumamalgam in Anwendung. Die Beimengung von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium verleiht den Metallhydrosolen eine bisher unbekannte Beständigkeit, so daß sich die durch Dialyse gereinigten, flüssigen Hydrosole in feste Form überführen lassen und in diesem Zustande jahrelang haltbar und in Wasser kolloidal löslich bleiben. Im Anschluß an diese erwähnten Untersuchungen haben wir auch kolloidales Osmium dargestellt³⁾.

Versuche zur Darstellung von kolloidalen Osmiumlösungen sind in den letzten Jahren von Castoro⁴⁾, sowie von Gutbier und Hofmeier⁵⁾ unternommen worden. Ersterer führt am Schlusse seiner Mitteilung an, er habe das Osmiumsöl unter Anwendung von Acrolein als Reduktionsmittel erhalten. Wir haben in der voranstehenden Mitteilung (Absatz VII) gezeigt, daß Formaldehyd nur bis zum Osmiumdioxyd reduziert. Es ist daher nicht anzunehmen, daß der Acrylaldehyd eine weitergehende Reduktion veranlassen wird, wie jener Aldehyd, und Castoro wird wohl nur das Hydrosol des Osmiumdioxydhydrats und nicht das des Elements erhalten haben.

Gutbier und Hofmeier bekamen durch Reduktion von Kaliumosmiat mit Hydrazinhydrat unter Zusatz von arabischem Gummi als Schutzkolloid ein Hydrosol in starker Verdünnung, das aber auch kein einheitliches Osmiumsöl enthielt, da die Analyse des Produkts einen Gehalt von 4.5 % Sauerstoff ergab.

1) Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1399 [1905].

2) Diese Berichte **35**, 2195 [1902].

3) Die Versuche sind zum großen Teil in den Jahren 1903 und 1904 ausgeführt und in der Dissertation von Conrad Amberger (Erlangen 1904) beschrieben worden.

4) Ztschr. für anorgan. Chem. **41**, 126.

5) Journ. für prakt. Chem. (N. F.) **71**, 456.

Die Darstellung unserer kolloidalen Osmiumpräparate geschah in ähnlicher Weise wie die der anderen von uns beschriebenen Hydrosole der Platingruppe (l. c.).

Protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium wurde in wäßriger Lösung mit einer ebensolchen von Alkaliosmiat versetzt und die Mischung reduziert. Je nach der Menge des Osmiats im Verhältnis zur organischen Komponente lassen sich Produkte mit mehr oder minder hohem Osmiumgehalt gewinnen. Als Reduktionsmittel dienen Hydrazinhydrat oder Aluminium. Natriumamalgam erwies sich ungeeignet. In der vorstehenden Mitteilung (Absatz V) wurde nachgewiesen, daß Hydrazinhydrat nur in neutraler oder schwach alkalischer Lösung Osmiate wenigstens zum größeren Teil zu elementarem Osmium zu reduzieren vermag. Bei unseren Versuchen, in denen meist alkalische Lösungen zur Anwendung kamen, erhielten wir fast immer kolloidale Lösungen von Osmiumoxydhydraten, deren Sauerstoffgehalt ca. 8—10 %, auf Osmium bezogen, betrug. Es dürften in den so erhaltenen Reduktionsprodukten Gemische von kolloidalem Osmiumtetrahydroxyd mit noch niederen Hydroxyden und wohl auch elementarem Osmiumhydrosol vorliegen. Diese flüssigen Hydrosolgemische wurden mittels Dialyse gereinigt und ließen sich durch vorsichtiges Verdampfen in feste Form überführen. Werden die so erhaltenen Produkte in gepulvertem Zustande in einer Wasserstoffatmosphäre auf 30—40° erwärmt, so werden sie vollständig zu elementarem, kolloidalem Osmium reduziert, das sich leicht in Wasser löst. Das flüssige Hydrosol des Osmiums verhält sich gegen Säuren, Basen und Neutralsalze ebenso beständig wie die von uns beschriebenen Hydrosole der übrigen Platinmetalle. Von diesen unterscheidet sich das kolloidale Osmium nur durch seine leichte Oxydierbarkeit an der Luft. Wird kolloidales Osmium in festem Zustande einige Zeit im Exsiccator aufbewahrt, so macht sich der charakteristische Geruch des Osmiumtetroxyds bald bemerkbar, und die Substanz verliert stetig an Gewicht. Doch kann in solchen partiell oxydierten Produkten durch Reduktion im Wasserstoffstrom jederzeit das elementare Hydrosol regeneriert werden.

Den bei der Reduktion der Osmiate gemachten Erfahrungen entsprechend (vergl. die vorhergehende Mitteilung, Absatz V), ist auch bei dem vorstehend angegebenen Verfahren zur Darstellung der Osmiumkolloide die Ausbeute nie ganz quantitativ, d. h. es bleibt ein kleiner Teil des angewandten Osmiums in wirklicher Lösung und geht bei der Reinigung durch Dialyse in das Diffusat über. Ein weiterer, allerdings nicht erheblicher Verlust, ist durch die schon erwähnte leichte Oxydierbarkeit der Osmiumhydrosole gegeben, wobei flüchtiges

und diffusibles OsO_4 entsteht. Geht man von gegebenen Mengen Osmium aus, so ist der Gehalt an kolloidalem Osmium stets geringer als der angewandten Menge entsprechen würde.

Pyrophorische Eigenschaften, wie sie dem bei niederer Temperatur reduzierten, feinverteilten Osmium sonst meist zukommen (s. die vorhergehende Mitteilung), haben wir bei unseren, nach verschiedenen Methoden gewonnenen, kolloidalen Präparaten nie beobachtet.

Ebenso wie aus den Adsorptionsverbindungen anderer elementarer Hydrosole mit protalbin- und lysalbinsaurem Natrium¹⁾ lassen sich auch aus den flüssigen Hydrosolen des Osmiums die festen Hydrosole, die dann freie Protalbin- oder Lysalbinsäure adsorbiert enthalten, durch Ansäuern fällen. Die Fällungen lösen sich in verdünnten Alkalien wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften, zeigen aber einen höheren Gehalt an Metallhydrosol, da bei der Fällung stets ein mehr oder minder großer Anteil der organischen Komponente in Lösung bleibt.

Durch Reduktion einer Mischung von protalbin- oder lysalbinsaurem Natrium und Alkaliosmiat mit Aluminium gewannen wir kolloidale Osmiumlösungen, welche durch Dialyse nicht zu entfernen des Alkalialuminat enthalten. Säuert man diese Lösungen mit einer starken Säure an, so bleibt der größte Teil des Aluminiums in Lösung, während das feste Osmiumhydrosol neben adsorbierter Lysalbin- oder Protalbinsäure und etwas Aluminium, letzteres als adsorbiertes Hydrat oder Salz, in dunklen Flocken gefällt wird, die sich wieder in Alkali lösen. Wird diese durch Dialyse gereinigte Flüssigkeit zur Trockne gebracht, so resultiert ein in Wasser kolloidal lösliches Produkt, das drei Hydrosole, Osmiumoxydhydrat, etwas Aluminat und das Natriumsalz des betreffenden Eiweißspaltungsprodukts enthält. Durch Reduktion im Wasserstoffstrom entsteht daraus die Adsorptionsverbindung des festen elementaren Osmiumhydrosols mit den beiden vorerwähnten Komponenten.

Analyse der festen Osmiumhydrosole.

Bei der Analyse unserer Osmiumpräparate kam es uns wesentlich auf die Ermittlung ihres Osmium- und Natriumgehalts an, da ja die Zusammensetzung der organischen Komponente bekannt ist und ihre Menge sich aus der Differenz: $\text{Sbst.} - (\text{Os} + \text{Na})$ ergibt.

¹⁾ l. c. und diese Berichte 35, 2224, 2236 [1902]; 38, 526, 534 [1905]; 39, 1550 [1906].

Vor einigen Jahren hat G. v. Knorre¹⁾ zur Bestimmung des Kohlenstoffs neben Osmium in osmiumhaltigen Kohlenfäden ein Verfahren angegeben, das auf der Verbrennung beider Elemente in Sauerstoff beruht, die dabei in Osmiumtetroxyd und Kohlendioxyd übergehen. Ersteres wird durch Ferrosulfatlösung zurückgehalten, letzteres im Kaliapparat absorbiert. Da wir nur das Osmium und nicht die organische Substanz²⁾ bestimmen wollten, fingen wir die Verbrennungsprodukte in alkoholisch-wäßrigem Kalihydrat oder auch in Alkohol auf, wobei Kaliumosmiat bezw. Osmiumtetrahydroxyd entstehen.

Zur Ausführung der Analyse brachten wir das im Porzellanschiffchen abgewogene Präparat in eine Verbrennungsröhre, die auf einem Verbrennungsofen erhitzt wurde. Das eine Ende des Rohres war nach abwärts gebogen und zu einer engen Röhre ausgezogen, die mit zwei, die Absorptionsflüssigkeit enthaltenden U-förmigen Kugelröhren in Verbindung stand. Das ausgezogene Ende des Verbrennungsröhres muß weit in das erste U-Rohr bis etwas unter die Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit reichen, damit die OsO_4 -Dämpfe nicht mit dem Korkstopfen in Berührung kommen.

Die Verbrennung geschah in einem Strom von reinem, trockenem Sauerstoff und ist so zu leiten, daß die organische Substanz vollständig zu Kohlendioxyd verbrennt, was durch vorsichtiges Erhitzen bei entsprechender Sauerstoffzufuhr leicht gelingt. Nachdem alles Osmiumtetroxyd in die U-Röhren übergetrieben ist, wird die Absorptionsflüssigkeit schwach erwärmt. Hat man verdünnte, alkoholhaltige Kalilauge vorgelegt, was am zweckmäßigsten ist, so findet sich alles Osmium als Kaliumosmiat in dem ersten U-Rohr. Hat man Alkohol zur Absorption verwendet, so fällt das Osmium nach längerem Erwärmen als Osmiumtetrahydroxyd aus und wird nach Absatz VIII der voranstehenden Mitteilung bestimmt. Unsere ersten Osmiumpräparate haben wir nach der Verbrennung in Osmiat und dieses in Osmiumsulfid übergeführt, das dann zu metallischem Osmium reduziert wurde (s. Absatz IV der vorhergehenden Mitteilung). Weit genauer und auch einfacher ist die auf der Fällung des Osmiats beruhende, im Absatz III der voranstehenden Mitteilung angeführte Methode, die sich zur Analyse der kolloidalen Osmiumpräparate am besten eignet.

Das Natrium findet sich nach der Verbrennung der Substanz als Natriumcarbonat im Porzellanschiffchen und wurde als solches oder als Natriumsulfat zur Wägung gebracht.

Wir haben, ehe vorstehende Methode von uns erprobt war, auch versucht, das Verfahren von Kjeldahl zur Zerstörung der organischen Substanz auf unsere Präparate anzuwenden. Die Methode erwies sich als unbrauchbar; auch die Oxydation mit Königswasser lieferte schlechte Resultate.

¹⁾ Ztschr. für angew. Chem, 15, 393 [1902].

²⁾ Die elementaranalytische Bestimmung des Wasserstoffs in einer Osmium enthaltenden organischen Substanz stellt ein zur Zeit noch ungelöstes Problem dar.

A. Reduktion mit Hydrazin.

Darstellung von kolloidalem Osmium unter Zusatz von lysalbinsaurem Natrium.

Präparat I. 0.75 g lysalbinsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst und eine schwach alkalische Lösung von 1.5 g Kaliumosmiat $K_2OsO_4 \cdot 2 H_2O$ (= 0.77 g Os), ebenfalls in 50 ccm Wasser, zugegeben. Die klare, dunkelrote Flüssigkeit färbte sich auf Zusatz von überschüssigem Hydrazinhydrat unter Gasentwicklung zunächst tiefblau. Nach halbstündigem, gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln war sie im reflektierten Licht undurchsichtig schwarz, im durchfallenden Licht braunschwarz geworden. Wird zu dieser kolloidalen Lösung weiter Hydrazinhydrat gegeben, so tritt keine Veränderung in der Färbung mehr ein, obwohl das Reduktionsmittel beim Erwärmen unter Gasentwicklung zersetzt wird. Die Erscheinung beruht offenbar auf Katalyse. Zur Reinigung wurde die kolloidale Lösung gegen Wasser dialysiert. Das Diffusat war farblos, enthielt aber etwas gelöstes Osmium. In den folgenden Diffusaten war entweder garnicht oder nur in Spuren Osmium als Tetroxyd nachweisbar, welches durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs aus dem Kolloid entsteht. Um Verluste an dem wertvollen Osmium zu vermeiden, muß man daher die ersten Diffusate auf dieses zu verarbeiten (s. a. Absatz V der vorstehenden Mitteilung).

Die durch Dialyse gereinigte, kolloidale Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt und schließlich bei Zimmertemperatur in vacuo zur Trockne gebracht. Man erhält so schwarze, glänzende, spröde Lamellen, die sich in Wasser leicht mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder lösen. Das Präparat stellt, wie schon eingangs erwähnt, nicht kolloidales Osmium, sondern das feste Hydrosol eines Oxyhydrates dieses Elements mit adsorbiertem lysalbinsaurem Natrium dar. Um es in kolloidales Osmium überzuführen, reduziert man die zu einem groben Pulver vorsichtig zerdrückte Substanz mit trockenem Wasserstoff zuerst in der Kälte, dann bei 30—40°. Der Prozeß ist in kurzer Zeit beendet. Vor dem Einleiten des Wasserstoffs ist die Luft durch Kohlendioxyd und nach beendigter Reduktion durch dieses Gas der Wasserstoff zu verdrängen.

Das so erhaltene feste Hydrosol des elementaren Osmiums unterscheidet sich äußerlich nicht vom Ausgangsmaterial und löst sich leicht in Wasser zu einer im auffallenden Licht schwarzen, im durchfallenden Licht schwarzbraunen, klaren Flüssigkeit.

Die Analyse geschah durch Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom (s. o.). Das Osmiumtetroxyd wurde durch alkoholisch-wäßriges Kali absorbiert,

dieses mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag zu Osmium reduziert (siehe Absatz IV der vorstehenden Mitteilung).

0.4123 g Sbst.: 0.1698 g Os. — 0.275 g Sbst.: 0.0291 g Na_2SO_4 .

Gef. Os 41.18, Na 3.42.

Da zur Darstellung annähernd gleiche Teile der Komponenten verwendet wurden, hätte ein 50% Os enthaltendes Präparat resultieren sollen, wenn nicht infolge unvollständiger Reduktion vor der Dialyse und durch Oxydation während derselben Verlust an Osmium eingetreten wäre.

Das Präparat war im Dezember 1902 dargestellt und in einem gut verschlossenen Röhrchen aufbewahrt worden. Es löste sich jetzt, nach Verlauf von mehr als 4 Jahren, in der Kälte, rasch beim Erwärmen, noch vollständig in Wasser mit den ursprünglichen Eigenschaften.

II. Die Darstellung des Präparats geschah wie vorstehend angegeben. Auf 0.5 g lysalbinsaures Natrium kamen 1.5 g Kaliumosmiat = 0.77 g Os. Das in feste Form gebrachte Produkt besaß die Eigenschaften der vorstehenden sauerstoffhaltigen Vorstufe des Präparats I.

Die Os- und Na-Bestimmung wurde wie schon angegeben ausgeführt.

0.5665 g Sbst.: 0.312 g Os, 0.077 g Na_2SO_4 .

Gef. Os 55.95, Na 5.47.

Zur Ermittlung des Wassergehalts und des an Osmium gebundenen Sauerstoffs verfahren wir nach Absatz V der vorhergehenden Mitteilung. Um Zersetzung der adsorbierten organischen Substanz zu vermeiden, haben wir das im U-Rohr befindliche Präparat nur auf 140—150° erhitzt.

0.5914 g Sbst.: 0.0323 g H_2O (CO_2 -Strom), 0.0402 g H_2O = 0.0357 g O (H-Strom).

Gef. H_2O 5.46, O 6.03.

Daraus ergibt sich, auf das im Präparat enthaltene Osmium bezogen, ein Gehalt an 10.78% Sauerstoff, der annähernd der Zusammensetzung Os_2O_3 mit 11.16% O entsprechen würde. Der Rest des Präparats wurde dann im Wasserstoffstrom bei 30—40° in elementares Osmium-Hydrosol übergeführt.

Aus dem oben angegebenen Wasser- und Sauerstoffgehalt des kolloidalen Oxydhydrats berechnet sich der Osmiumgehalt in dem reduzierten, wasserfreien Produkt zu 63.22%. Es löst sich in kaltem Wasser nur langsam, geht aber bei schwachem Erwärmen vollständig in kolloidale Lösung, die im auffallenden Licht schwarz und auch in großer Verdünnung undurchsichtig, im durchfallenden Licht klar und schwarzbraun erscheint.

Drei Jahre nach ihrer Darstellung löste sich die Substanz auf Zusatz einer Spur Alkali in warmem Wasser bis auf einen minimalen Rest zum flüssigen Hydrosol.

III. Darstellung aus 1.5 g lysalbinsaurem Natrium und 5.3 g $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 2.75 g Osmium wie schon angegeben.

Nachdem durch Dialyse der größte Teil des überschüssigen Alkalis entfernt worden war, wurde die Flüssigkeit auf das halbe Volumen eingeeengt und mit Essigsäure in der Kälte versetzt, wodurch das feste Hydrosol und ein Teil der freien Lysalbinsäure, die vom anorganischen Kolloid adsorbiert wird, ausfällt, während der Rest der organischen Komponente in Lösung bleibt. Man erzielt auf diese Weise eine Anreicherung des Produkts an Osmium. Der auf gehärtetem Filter gesammelte und ausgewaschene, schwarzbraune, flockige Niederschlag wurde in Wasser suspendiert, durch ein paar Tropfen Natronlauge wieder gelöst, dialysiert und dann in der bei Präparat I beschriebenen Weise in feste Form gebracht, das die schon erwähnten Eigenschaften besaß. Im Filtrat von der Fällung mit Essigsäure fand sich etwas Osmium in echter Lösung. Der durch die Säure erzeugte Niederschlag verliert beim Trocknen langsam seine Alkalilöslichkeit, verhält sich demnach wie unsere kolloidalen Platinpräparate (l. c.).

Das noch sauerstoffhaltige Osmiumpräparat wurde wieder mittels Wasserstoff reduziert. Ausbeute 3.2 g. Die Substanz zeigte das Verhalten der vorstehend angeführten Präparate, war in kaltem Wasser langsam, in der Wärme rasch und vollständig löslich.

Die Bestimmung des Osmiums geschah nach der Verbrennung im Sauerstoffstrom und Auffangen der Verbrennungsprodukte in Alkohol nach Absatz VIII der voranstehenden Mitteilung.

0.5542 g Sbst.: 0.3455 g Os, 0.1565 g Na_2SO_4 .

Gef. Os 62.34, Na 9.13.

Eingangswurde auf die leichte Oxydierbarkeit unserer kolloidalen Osmiumoxydhydrate und des elementaren Osmiumhydrosols hingewiesen: 0.9236 g des trocknen Präparats nahmen im Exsiccator nach 24 Stunden um 0.003 g an Gewicht zu, offenbar durch Sauerstoffaufnahme, und verloren dann im Laufe von 10 Tagen 0.0182 g. Beim Öffnen des Exsiccators machte sich schon am 2. Tage der stechende Geruch des Osmiumtetroxyds deutlich bemerkbar.

Das feste Osmiumhydrosol hatte sich also partiell bis zum flüchtigen Tetroxyd oxydiert.

Nach Verlauf von 3 Jahren war die in gut verschlossenem Röhrchen aufbewahrte Substanz in reinem Wasser nurmehr wenig, in ammoniakhaltigem Wasser dagegen noch zum größten Teil kolloidal löslich.

IV¹⁾. 1 g Osmiumtetroxyd = 0.75 g Osmium wurde in 10 ccm Wasser und 0.3 g Natronlauge gelöst, durch einige Tropfen Alkohol zu Osmiat reduziert und mit 1 g lysalbinsaurem Natrium in 50 ccm Wasser gemischt. In bekannter Weise mit Hydrazinhydrat reduziert und dialysiert, lieferte die eingedunstete Lösung das feste Kolloid, das durch Wasserstoff in das elementare Hydrosol übergeführt wurde. Es bildete schwarze, glänzende Blättchen und war in Wasser sehr leicht löslich.

¹⁾ Das Präparat wurde von Hrn. J. Gerum dargestellt und analysiert.

Die Bestimmung des Osmiums und Natriums geschah wie bei Präparat III.

0.1588 g Sbst.: 0.062 g Os, 0.0414 g Na_2SO_4 .
Gef. Os 39.04, Na 8.4.

Auf Grund der angewandten Mengenverhältnisse hätte ein Präparat mit 42.8 % Osmium entstehen sollen, wenn nicht wieder infolge unvollständiger Reduktion und partieller Oxydation ein Verlust an Osmium stattgefunden hätte.

Darstellung von kolloidalem Osmium mit protalbinsaurem Natrium.

V. Die Darstellung aus 0.5 g protalbinsaurem Natrium und 2 g Kaliumosmiat = 1.04 g Osmium geschah wie angegeben. Nach Überführung des kolloidalen Oxydhydrats in elementares Osmiumhydrosol bildete das Produkt ein schwarzes, glänzendes Pulver, das sich langsam in kaltem, schnell in warmem Wasser zu einer im reflektierten Licht schwarzen, im durchfallenden Licht tief schwarzbraunen Flüssigkeit löste.

Die Analyse wurde wie bei Präparat I ausgeführt.

0.521 g Sbst.: 0.2801 g Os, 0.1037 g Na_2SO_4 .
Gef. Os 53.76, Na 6.42.

Um festzustellen, ob durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 30–40° eine vollständige Überführung in elementares Osmiumhydrosol stattfindet, haben wir den Wasser- und Sauerstoffgehalt der Substanz durch Erhitzen im Kohlensäure- und Wasserstoffstrom wie bei Präparat II bestimmt.

1.1606 g Sbst.: 0.0924 g H_2O (Kohlensäurestrom), 0.0001 g H_2O (Wasserstoffstrom).

Gef. H_2O 7.9.

Die Substanz enthält somit reines, elementares Osmiumhydrosol, dessen Gehalt, auf wasserfreie Substanz berechnet, 58.57 % beträgt.

VI. In Anwendung kamen 0.5 g protalbinsaures Natrium und 3 g Kaliumosmiat = 1.56 g Osmium. Im Diffusat der mit Hydrazinhydrat reduzierten Flüssigkeit fand sich reichlich Osmium.

Das kolloidale Oxydhydrat bildete schwarze, glänzende Lamellen, die sich im Wasser mit den schon angeführten Eigenschaften lösten.

In dem Produkt wurden Osmium, Wasser und der an Osmium gebundene Sauerstoff wie bei Präparat II bestimmt.

0.4114 g Sbst.: 0.2244 g Os. — 0.6048 g Sbst.: 0.0437 g H_2O (Kohlensäurestrom), 0.0351 g H_2O , 0.0312 g O (Wasserstoffstrom).

Gef. Os 54.54, H_2O 7.22, O 5.15.

Auf den Osmiumgehalt bezogen, ergeben sich 9.44 % Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt liegt also zwischen dem des OsO und Os_2O_3 .

Nach Abzug des Wassers und Sauerstoffgehaltes berechnen sich für das Präparat 62.26 % Osmium (s. u.).

Das kolloidale Osmiumhydroxyd-Hydrosol wurde dann bei 40° im Wasserstoffstrom reduziert und so ein Osmiumhydrosol mit den schon beschriebenen Eigenschaften erhalten.

Wie bei vorstehendem Präparat V wurde das Kolloid auf einen eventuellen Sauerstoffgehalt geprüft. Die Bestimmung des Wassers und des an Osmium gebundenen Sauerstoffs geschah nicht nur durch Wägung des im Chlorcalcium-Apparates absorbierten Wassers, sondern auch aus dem Gewichtsverlust, den die im U-Rohr befindliche Substanz nach dem Erhitzen im Kohlensäure- und Wasserstoffstrom erfahren hatte.

0.8482 g Sbst.: 0.0373 g H₂O (Kohlensäurestrom) und 0.0101 g H₂O = 0.0089 g O (Wasserstoffstrom) im Chlorcalciumapparat.

Der Gewichtsverlust im U-Rohr betrug im Kohlensäurestrom 0.032 g und im Wasserstoffstrom 0.008 g. Die Gewichtsabnahme im U-Rohr nach dem Erhitzen im Kohlensäurestrom ist also um 0.0053 g geringer als die Zunahme im Chlorcalciumapparat, was sich daraus erklären läßt, daß das Osmiumpräparat nach dem Verdrängen der Kohlensäure durch trockne Luft (behufs Wägung) 0.0053 g Sauerstoff aufgenommen hatte, der dann bei der Reduktion im Wasserstoffstrom als Wasser zur Wägung kam. Es ist daher von der aus dem Reduktionswasser berechneten Sauerstoffmenge von 0.0089 g 0.0053 g in Abzug zu bringen. Dann ergibt sich:

Gef. H₂O 4.54. Gef. O 0.54.

Das Präparat enthält daher ebenfalls fast sauerstofffreies Osmiumhydrosol. Die Osmium- und Natriumbestimmung in dem so erhaltenen Produkt ergaben:

0.364 g Sbst.: 0.2247 g Os, 0.0982 g Na₂SO₄.

Gef. Os 61.73. Gef. Na 8.73.

Der weiter oben nach Abzug des Wasser- und Sauerstoffgehalts im Oxydhydrosol berechnete Wert (62.26 %) steht sonach mit dem direkt analytisch gefundenen in befriedigender Übereinstimmung.

Drei Jahre nach ihrer Darstellung war die Substanz in kaltem Wasser noch leicht und vollständig löslich.

VII¹⁾. Als Ausgangsmaterialien dienten 1 g OsO₄ = 0.75 g Os und 1 g protalbinsaures Natrium. Die Überführung des Tetroxyds in das Osmiat und die Darstellung des elementaren Osmiumhydrosols geschahen wie beim Präparat IV angegeben. Das feste Osmiumhydrosol war in kaltem Wasser sehr leicht und ohne Rückstand löslich und zeigte die bekannten Eigenschaften.

0.0762 g Sbst.: 0.0286 g Os, 0.172 g Na₂SO₄.

Gef. Os 37.92. Gef. Na 7.3.

Die vorstehend beschriebenen kolloidalen Osmiumpräparate zeigen gegen Elektrolyte dieselbe hohe Beständigkeit wie die analog dargestellten Hydrosole anderer Elemente (loc. cit.)

¹⁾ Das Präparat ist von Hrn. J. Gerum dargestellt und analysiert worden.

Eine 0.1 % Osmiumhydrosol enthaltende wäßrige Lösung behiel nach siebenmaligem Fällen mit verdünnter Salzsäure und jedes maligem Wiederlösen durch Zusatz verdünnter Natronlauge ihren Hydrosolcharakter bei. Auch nach zweitägigem Stehen der so behandelten Probe war noch keine Ausflockung bemerkbar.

Als 1 Volum der Osmiumlösung mit dem 4-fachen Volum 10-prozentiger Kochsalzlösung zum Sieden erhitzt wurde, trat keine Veränderung ein. Erst nach eintägigem Stehen begann eine partielle Ausscheidung des Gels. Beim Vermischen mit dem 5-fachen Volum gesättigter Chlornatriumlösung blieb die Flüssigkeit zunächst unverändert, erst nach 2 Stunden begann die Abscheidung des Gels in Form schwarzer Flocken. Beim Erhitzen bis zum Sieden erfolgte sofort Ausflockung. 10-prozentige Natriumphosphatlösung rief weder in der Kälte noch beim Kochen Koagulation hervor. Nach eintägigem Stehen der gekochten Mischung war der größte Teil des Osmiums abgeschieden.

10-prozentige Chlorcalciumlösung (5 Vol.) fällte schon in der Kälte das Hydrosol in schwarzen Flocken. Das vorstehend geschilderte Verhalten ist bedingt durch die Schutzwirkung der adsorbierten organischen Komponente. Dementsprechend sind Präparate mit hohem Osmiumgehalt empfindlicher gegen Elektrolyte als solche mit niederen Gehalt an Metallhydrosol. Die als Vorstufen erhaltenen kolloidalen Oxyhydrate zeigen gegen Elektrolyte ebenfalls das vorstehend beschriebene Verhalten.

B. Reduktion mit Aluminium.

Darstellung von kolloidalem Osmium mit lysalbinsaurem Natrium.

VIII. 1 g Osmiumtetroxyd = 0.75 g Osmium wurde zu Osmiat reduziert und dieses zu einer Lösung von 0.7 g lysalbinsaurem Natrium in 50 ccn Wasser gegeben. Eine Aluminiumdrahtspirale erzeugte in der Mischung lebhaftes Wasserstoffentwicklung und Schaumbildung, dabei ging die rotviolette Farbe der Lösung in tief-schwarzblau über. Nach zweistündiger Einwirkung wurde die Reduktion unterbrochen und die im reflektierten Licht schwarze Lösung, die nun reduziertes Osmium neben der organischen Komponente und dem bei der Reduktion entstandenen Aluminat enthielt, zur Entfernung des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Die in schwarzbraunen Flocken sich abscheidende Fällung bestand aus der Adsorptionsverbindung des reduzierten Osmiumhydrosols mit freier Lysalbinsäure und enthielt, trotz der im Überschuß angewandten Schwefelsäure, noch etwas Aluminium in Form des Hydrats oder eines sauren Salzes. Die Fällung wurde abfiltriert und noch feucht in etwas Natronlauge enthaltendem Wasser gelöst.

Die so erhaltene Flüssigkeit besaß das Aussehen des mit Aluminium erhaltenen, ursprünglichen Reduktionsprodukts. Sie wurde dialysiert, dann in bekannter Weise in feste Form übergeführt und bildete spröde schwarze Lamellen, die sich von den durch Reduktion mittels Hydrazinhydrats gewonnenen Präparaten nur durch die im durchfallenden Licht schwarzblaue Farbe der Lösung unterschieden. Wie in der vorhergehenden Mitteilung, Absatz II, gezeigt wurde, werden Alkaliosmate, entgegen den Angaben von Leydié und Quenessen¹⁾, nicht zu elementarem Osmium, sondern zu niederen Hydroxyden dieses Elements reduziert. Auch das kolloidale Osmiumpräparat enthielt an Metall gebundenen Sauerstoff.

Die Bestimmung des Wassers, Sauerstoffs, Osmiums und Natriums geschah in der angegebenen Weise. Der im Schiffchen hinterbleibende Verbrennungsrückstand bestand nicht aus reinem Natriumcarbonat, sondern enthielt auch etwas Natriumaluminat. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure und Fällung mit Ammoniak wurde das Aluminium entfernt und das Natrium als Sulfat bestimmt.

0.6387 g Sbst.: 0.0417 g H₂O (Kohlensäurestrom) und 0.027 g H₂O = 0.024 g O (Wasserstoffstrom).

Gef. H₂O 6.52, O 3.75.

In der so erhaltenen wasser- und sauerstofffreien Substanz wurden Osmium und Natrium bestimmt.

0.5697 g Sbst.: 0.2535 g Os, 0.0984 g Na₂SO₄.

Gef. Os 44.49, Na 5.88.

Auf elementares Osmium bezogen, berechnet sich ein Sauerstoffgehalt von 8.43 %.

Durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei niederer Temperatur wurde der Rest des Präparats in das elementare Hydrosol übergeführt, das sich leicht mit tiefschwarzbrauner Farbe in Wasser löste und die Eigenschaften der schon beschriebenen Präparate besaß. Aus der Analyse des sauerstoffhaltigen Präparats ergibt sich der Gehalt des Kolloids in exsiccatorrocknem Zustande zu 46.23 % Os-Hydrosol.

Kolloidales Osmium mit protalbinsaurem Natrium.

Die Darstellung aus 1 g Osmiumtetroxyd = 0.75 g Osmium und 0.7 g protalbinsaurem Natrium geschah in der vorstehend beschriebenen Art. Das Produkt zeigt die Eigenschaften des Präparats VIII, seine wäßrige Lösung ist ebenfalls blauschwarz.

Zur Osmium-, Natrium-, Wasser- und Sauerstoffbestimmung wurde die exsiccatorrockne Substanz verwendet.

0.478 g Sbst.: 0.202 g Os, 0.0593 g Na₂SO₄.

Gef. Os 42.26, Na 4.02.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 12, 521.

Der Verbrennungsrückstand enthielt wie bei Präparat VIII Aluminat, das vor der Überführung in Natriumsulfat durch Fällung entfernt wurde.

Bei der Wasser- und Sauerstoffbestimmung wurde nicht nur die Gewichtszunahme des Chlorcalciumapparats, sondern auch der jedesmalige Gewichtsverlust der im U-Rohr befindlichen Substanz nach dem Erhitzen im Kohlen säure- und Wasserstoffstrom ermittelt. Während des Erhitzens im Kohlen säurestrom auf 150° zeigte das aus dem Chlorcalciumapparat austretende Gas den stechenden Geruch nach Osmiumtetroxyd. Nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom ergab der Chlorcalciumapparat keine Gewichtszunahme. Man hätte also daraus schließen können, daß bei diesem Präparat die Reduktion bis zum elementaren Osmiumhydrosol geführt habe. Das vorerwähnte Auftreten des Osmiumtetroxyds bei der Wasserbestimmung und der Umstand, daß das U-Rohr hierbei einen größeren Gewichtsverlust erlitten hatte, als die Gewichtszunahme im Chlorcalciumapparat betrug, weisen darauf hin, daß das Präparat doch sauerstoffhaltig war. Die erwähnte Gewichts differenz betrug 0.024 g, die als Osmiumtetroxyd entwichen waren. Dieses kann aber nur dadurch entstanden sein, daß das gesamte, im Präparat enthaltene, niedere Oxyd des Osmiums sich in Tetroxyd und elementares Osmium umgewandelt hatte. 0.024 g Osmiumtetroxyd enthalten 0.006 g Sauerstoff; demnach lieferte die Analyse folgendes Resultat:

0.57 g Sbst.: 0.0382 g H_2O (Kohlensäurestrom), 0.006 g O (aus dem verflüchtigten Tetroxyd).

Gef. H_2O 6.70 , O 1.05 .

Der so ermittelte Sauerstoffgehalt ist jedenfalls zu niedrig, der Wasser gehalt zu hoch gefunden worden, da ja ein Teil des OsO_4 wohl auch im Chlorcalciumapparat absorbiert worden ist. Auf das im Präparat vorhandene Osmium bezogen, ergibt sich der Sauerstoffgehalt zu 2.5% , ist also niedriger als der aller vorstehend angeführten Präparate, was um so auffallender ist, als das Präparat genau wie das vorstehende mit 8.43% Sauerstoff dargestellt worden war.

Der Rest des Präparats wurde im H-Strom bei 40° reduziert. Es löste sich leicht in Wasser, und die so erhaltene kolloidale Flüssigkeit war nun nicht mehr blauschwarz, sondern zeigte die tief schwarzbraune Färbung des elementaren Osmiumhydrosols. Nach $2\frac{1}{2}$ -jähriger Aufbewahrung war die Substanz in ammoniakhaltigem Wasser leicht und unverändert löslich.

Der Versuch, Mischungen von Kaliumosmiat mit protalbinsaurem Natrium mittels Natrium amalgam zu Osmiumhydrosol zu reduzieren, eine Methode, die wir mit gutem Erfolg zur Darstellung des kolloidalen Iridiums (l. c.) angewendet hatten, mißlang, da rasch Gelbfärbung stattfand.

Auch versuchten wir, durch Einleiten gasförmigen Wasserstoffs in die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von Osmiat und protalbinsaurem Natrium zu kolloidalen Hydroxyden des Osmiums zu gelangen, die dann in fester Form in das kolloidale Element überführbar gewesen wären. Die Versuche verliefen wie erwartet, doch stellte sich bald heraus, daß nicht der

Wasserstoff, sondern die organische Komponente reduzierend auf das Osmiat einwirkt, ähnlich wie dies von dem einen von uns bei der Darstellung von kolloidalem Silber und Gold (l. c.) beobachtet worden war.

Über die Eigenschaften und Zusammensetzung der so erhaltenen kolloidalen Osmiumoxydhydrate soll später berichtet werden.

190. Lothar Birckenbach: Über das Wismutjodid.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. März 1907.)

Gelegentlich der auf Veranlassung von A. Gutbier¹⁾ ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Wismuts²⁾ sollte auch das Wismutjodid verwendet werden, doch zeigten die von mir angestellten Versuche sehr bald, daß die Reindarstellung dieser Verbindung eine ungewöhnlich schwierige Aufgabe sei; auf keine bisher beschriebene Weise ließ sich das Jodid in so einheitlichem Zustande gewinnen, daß es als Basis für eine Atomgewichtsbestimmung hätte dienen können.

Schmilzt man Wismut und Jod nach den Verfahren von Heintz³⁾, Muir⁴⁾, R. Weber⁵⁾, Nickles⁶⁾ oder Schneider⁷⁾ zusammen, so läßt es sich in keinem Falle vermeiden, daß das Jodid metallisches Wismut eingeschlossen enthält, und es scheint, als ob diese geringe Metallmenge bei der Sublimation katalytisch die Dissoziation des Wismutjodids veranlaßt; auf nassem Wege nach den Methoden von Rammelsberg⁸⁾, Arppe⁹⁾ und Muir¹⁰⁾ gewonnen, ist das Jodid niemals frei von Oxyjodid zu erhalten, und die Sublimation liefert kein einheitliches Produkt.

Nach langem Bemühen ist es mir jetzt gelungen, das Wismutjodid im Zustande größter Reinheit darzustellen, als ich fand, daß eine mit Chlorwasserstoffgas gesättigte Lösung von Stannochlorid in Salzsäure (sogen. Bettendorf'sches Reagens) außerordentlich große Mengen von Jod zu lösen imstande ist, und daß eine derartige, mit Jod gesättigte Lösung auf Zusatz von Wismutoxyd oder -oxychlorid (in

1) Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 831 [1905].

2) Inaugural-Dissertationen von L. Birckenbach 1905, H. Mehler 1906 und R. L. Janssen 1906.

3) Pogg. Ann. **63**, 75 [1844].

4) Journ. Chem. Soc. **39**, 33 [1881].

5) Pogg. Ann. **107**, 600 [1859].

6) Compt. Rend. **50**, 872 [1860].

7) Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 463 [1894].

8) Pogg. Ann. **48**, 166 [1839].

9) Pogg. Ann. **64**, 248 [1845].

10) Journ. Chem. Soc. **33**, 201 [1878] und **39**, 36 [1881].