

614. A. Gutbier und K. Maisch: Über Osmium.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1909.)

Vorbereitende Untersuchungen für eine Revision des Atomgewichts von Osmium haben uns zum systematischen Studium der Hexahalogenoosmeate und zunächst zu dem der Alkalihexachlorosalze geführt, von denen bisher nur das Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalz beschrieben worden sind¹⁾.

Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines Osmium, das die Firma W. C. Heraeus in Hanau für uns hatte besonders darstellen lassen und uns mit bekannter Liberalität zur Verfügung stellte. Wir werden über den hervorragenden Reinheitsgrad des Metalls später an anderer Stelle eingehender berichten.

Das Metall wurde in der weiter unten kurz²⁾ beschriebenen Weise in Natrium-hexachloroosmeat übergeführt, und aus dieser Anlagerungsverbindung, die wir absolut analysenrein³⁾ nicht zu erhalten vermochten, gewannen wir durch Umsetzung mit Alkalichloriden die schon bekannten Chlorosalze und außerdem neu Rubidium- und Caesiumhexachloroosmeat. Alle diese Anlagerungsverbindungen, viel schwerer löslich als das zu ihrer Darstellung dienende Natriumhexachloroosmeat, scheiden sich augenblicklich in Gestalt feiner, prachtvoll rot gefärbter, krystallinischer Pulver aus. Bei dem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure oder bei langsam erfolgendem Verdunsten der Mutterlauge der Komponenten werden größere, sehr viel dunkler gefärbte, gut ausgebildete Krystalle erhalten, die beim Zerreiben leuchtend rot gefärbte Pulver liefern.

Hr. Prof. Dr. H. Lenk war, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank abstatten, wieder so freundlich, unsere Präparate krystallographisch zu untersuchen. Er teilt uns mit,

¹⁾ Berzelius, Pogg. Ann. **13**, 435 und 527 [1828]; **15**, 208 [1829]. Fremy, Ann. chim. phys. [3] **12**, 513 [1844]. Claus und Jacoby, Bull. acad. Pétersb. **6**, 163 [1863]. Seubert, diese Berichte **21**, 1839 [1888]. Ann. d. Chem. **261**, 257 [1891]. Rosenheim und Sasserath, Ztschr. f. anorgan. Chem. **21**, 132 [1899].

²⁾ Ausführliche Schilderung der Versuche wird man in der Dissertation von K. Maisch finden.

³⁾ Das Material läßt sich nämlich, wie auch schon die Analysenresultate von Claus und Jacoby zeigen, von den letzten Spuren des beigemengten Natriumchlorids nicht vollständig befreien und rein wohl überhaupt nur nach der schönen Methode von Rosenheim und Sasserath, nämlich aus sogenanntem schwelligosmiumsauren Natrium erhalten.

daß die Krystalle dem regulären Systeme angehören, in Form von wohl ausgebildeten Oktaedern erscheinen, an denen gelegentlich auch untergeordnete Würfelflächen auftreten, und daß sie mit den Hexachloroplatineaten, die wir zum Vergleiche ebenfalls dargestellt haben, isomorph sind.

Die Chlorosalze lösen sich schon in kaltem Wasser, und die rein wäßrigen Lösungen zersetzen sich an der Luft sehr bald, indem sie sich zunächst langsam dunkler färben und schließlich ein feines, schwarzes Pulver absondern. Sie lösen sich reichlich in verdünnter Salzsäure, aus der sie, da diese Lösungen recht beständig sind, bequem umkrystallisiert werden können.

Die Verbindungen sind wasserfrei¹⁾ und nach dem Umkrystallisieren aus Salzsäure an trockner Luft beständig. Sie entsprechen in chemischer Beziehung durchaus den Hexachloroplatineaten, mit denen sie ja auch in krystallographischer Beziehung vollkommene Übereinstimmung zeigen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Natrium-hexachlorosmearat.— Zur Überführung des Osmiums in lösliche Form bedienen wir uns der altbekannten Wöhler'schen Methode, die von Seubert²⁾ für Osmium in ausgezeichneter Weise durchgearbeitet worden ist. Wir benutzen einen vollständig aus Glas konstruierten Apparat, den wir, wenn er sich auch weiterhin bewährt, später einmal beschreiben werden.

Das uns von Heraeus gütigst überlassene Material bestand aus kleinen, bläulichgrauen, außerordentlich harten Metallkörnern, die sich mit den in wissenschaftlichen Laboratorien zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht weiter zerkleinern ließen und, mit Natriumchlorid gemengt, im trocknen Chlorstrom nur recht schwer aufzuschließen waren. Auch der von Seubert vorgeschlagene und sich bei fein verteilter Osmium sehr gut bewährende Kunstgriff, das Gemenge von Metall und Natriumchlorid unmittelbar vor der Einwirkung des Chlors im Wasserstoffstrom zu erhitzen, versagte bei diesem Material vollständig.

Wurde das graue Gemenge von Osmium und Natriumchlorid vorsichtig im Chlorstrom erhitzt, so färbte es sich bald braungrün und dann schwarz, während sich an den Wandungen der Glasröhre reichliche Mengen des bekannten Sublimats absetzten. Ein ganz allmählich erfolgendes Zusammenintern der im Porzellanschiffchen untergebrachten Masse war aber erst nach länger fortgesetztem Erhitzen auf Rotglut zu beobachten. Die Ausbeute an löslichem Natriumsalz war infolgedessen zunächst recht gering, und es be-

¹⁾ Mit Ausnahme des Natriumsalzes, das wir hier nicht weiter berücksichtigen.

²⁾ Ann. d. Chem. **261**, 257 [1891].

durfte sehr zahlreicher Wiederholungen dieser Operation, ehe wir eine genügende Menge von Natriumhexachloroosmeat zur Verfügung hatten.

Vollkommen anders verlief der gleiche Prozeß, als wir das von uns regenerierte und nun in feinsten Verteilung befindliche Osmium aufschlossen. Unter diesen Bedingungen trat, ohne daß allerdings ein Erglühen beobachtet wurde, fast augenblicklich Schmelzung der ganzen Masse ein, wenn die Temperatur der beginnenden Rotglut erreicht war, und nach weniger als halbstündigem Erhitzen auf diese Temperatur hatte fast vollständige Umsetzung zu Natriumhexachloroosmeat stattgefunden.

Als bestes Verhältnis der Mischung von Metall und Natriumchlorid ist nach unseren Erfahrungen das von 1:1 zu empfehlen.

Wir lösen den zusammengesinterten Inhalt der Schiffchen in der gerade notwendigen Menge kalter, verdünnter Salzsäure auf, filtrieren vom unangegriffenen Metall ab und sättigen das Filtrat unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff. So wird die Hauptmenge des verunreinigenden Natriumchlorids entfernt, mit diesem aber auch gleichzeitig eine bemerkenswerte Menge von Natriumhexachloroosmeat ausgeschieden. Einen Verlust an kostbarem Material vermeiden wir dadurch, daß wir dieses Gemenge über Glaswolle abfiltrieren und nach dem Trocknen zum weiteren Aufschluß von Osmium verwenden.

Bei langsam erfolgendem Eindunsten des Filtrates scheidet sich das Natriumsalz in prachtvollen Krystallen aus, die aber auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure Spuren von Natriumchlorid mit größter Hartnäckigkeit zurückhalten.

Analytische Methoden. — Die zu einem feinen Pulver zerriebene Substanz wurde in ein tariertes Porzellanschiffchen eingewogen und in einer schwer schmelzbaren Glasröhre unter Wasserstoff sehr vorsichtig bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. Man ließ unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd¹⁾ erkalten, brachte den Inhalt des Schiffchens mit Hilfe von Wasser vollständig auf ein von dem einen von uns früher beschriebenes Wägeröhrchen²⁾ von bekanntem Gewichte und spülte die Wandungen der Zersetzungsröhre mit heißem Wasser quantitativ ebenfalls durch dieses Wägeröhrchen aus. Letzteres wurde, nachdem das abfließende Waschwasser³⁾ alkali- und halogenfrei befunden worden war, in ein etwas weiteres Glasrohr eingeschoben, in diesem unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd äußerst sorgfältig getrocknet, dann im Wasserstoffstrome kräftig erhitzt und schließlich unter dem reinen Kohlendioxyd der Abkühlung überlassen. Dieser Prozeß wurde bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt⁴⁾.

Im Filtrate wurde Alkali nach den üblichen Methoden bestimmt.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 235 und 457 [1909].

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. **32**, 260 [1902]; Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 1137 [1904].

³⁾ Verluste an Osmium beim Auswaschen sind nicht zu befürchten, wenn man die Temperatur bei der Zersetzung bis zur Rotglut steigert. Wir haben dann Bildung von kolloidalem Osmium nicht beobachtet.

⁴⁾ Versuche, die ich kürzlich anstellte, bewiesen, daß die von Rosenheim und Sasserath ausgearbeitete Methode ebenfalls vortreffliche Resultate liefert, wenn man das Osmium unter Kohlendioxyd abkühlen läßt.

I. Ammonium-hexachloroosmeat, $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$.

Scheidet sich bei der Einwirkung einer verdünnt-alkoholischen Lösung von Ammoniumchlorid auf diejenige des Natriumsalzes als dunkelrot gefärbter, feinpulvriger Niederschlag aus und krystallisiert aus verdünnter Salzsäure, wie auch aus der Mutterlauge der Komponenten in prächtigen, glänzend schwarzen Oktaedern, die sich unter dem Mikroskope als undurchsichtig, auch nicht mehr kantendurchscheinend erweisen und lebhaften Glasglanz besitzen. Die Oktaeder sind häufig mehr tafelig ausgebildet und andeutungsweise mit Würfeln kombiniert.

Wir erhielten dieselbe Verbindung auch, als wir die beim Aufschließen des Osmiums sich bildenden Sublimate in Salzsäure lösten und die durch Eindampfen konzentrierte, dann filtrierte Flüssigkeit mit Ammoniumchlorid vermischten.

0.2514 g Sbst.: 0.1089 g Os. — 0.2218 g Sbst.: 0.0962 g Os. — 0.2862 g Sbst.: 0.1248 g Os.

$\text{N}_2\text{H}_8\text{OsCl}_6$. Ber. Os 43.41. Gef. Os 43.31, 43.37, 43.60.

II. Kalium-hexachloroosmeat, K_2OsCl_6 .

Wird wie das Ammoniumsalz erhalten und krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in kleinen, aber sehr gut ausgebildeten, schwarzen Oktaedern, an denen häufig Andeutungen von Würfelflächen zu bemerken sind. Die rötlich kantendurchscheinenden Krystalle besitzen fast diamantartigen Glasglanz und kräftiges Lichtbrechungsvermögen.

0.2834 g Sbst.: 0.1138 g Os. — 0.2622 g Sbst.: 0.0928 g K_2SO_4 .

K_2OsCl_6 . Ber. Os 39.62, K 16.22.

Gef. » 40.16, » 15.90.

III. Rubidium-hexachloroosmeat, Rb_2OsCl_6 .

Bringt man siedendheiße Lösungen von Natriumhexachloroosmeat in verdünnter Salzsäure und von Rubidiumchlorid in Wasser zusammen, so scheidet sich augenblicklich ein rotbrauner, krystallinischer Niederschlag aus. Das Produkt ist fast unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in heißem Wasser oder heißer verdünnter Salzsäure und ganz unlöslich in Alkohol. Aus Salzsäure umkrystallisiert, wird die Verbindung in dunkel braunrot gefärbten Krystallen erhalten, die sich unter dem Mikroskope als z. T. carminrot durchscheinende, z. T. undurchsichtige Oktaeder von starkem, fast diamantartigen Glanze erweisen.

0.1168 g Sbst.: 0.0376 g Os. — 0.0910 g Sbst.: 0.0306 g Os, 0.0440 g Rb_2SO_4 .

Rb_2OsCl_6 . Ber. Os 33.22, Rb 29.74.

Gef. » 32.20, 33.62, » 30.94.

IV. Caesium-hexachloroosmeat, Cs_2OsCl_6 .

Fügt man zu einer salzsauren Lösung des Ammonium- oder Natriumhexachloroosmeats eine wäßrige Lösung von Caesiumchlorid hinzu, so scheidet sich die neue Verbindung in Gestalt eines außerordentlich schwer löslichen, ziegelroten, krystallinischen Niederschlages aus, während die über ihm stehende Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt ist. Die Verbindung ist in kaltem, wie in heißem Wasser sehr schwer, in Alkohol gar nicht löslich. Sie krystallisiert aus viel verdünnter Salzsäure in kleinen, unter dem Mikroskope deutlich erkennbaren, himbeerroten Oktaedern von durchsichtiger Beschaffenheit und starkem, fast diamantähnlichen Glanze. Eine dreimal umkrystallisierte Probe dieses Chlorosalzes lieferte bei jedesmal schnell erfolgendem Abkühlen ein äußerst feines, hell ziegelrotes Krystallpulver, das die unangenehme Eigenschaft besaß, beim Erwärmen unter Wasserstoff oder Kohlendioxyd lebhaft zu versprühen.

0.0753 g Sbst.: 0.0210 g Os. — 0.1518 g Sbst.: 0.0836 g Cs_2SO_4 .

Cs_2OsCl_6 . Ber. Os 28.52, Cs 39.69.

Gef. » 27.89, » 40.44.

Die vorliegende Untersuchung, zu deren Ausführung Mittel von der Jubiläumstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung gestellt worden sind, wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Erlangen, im Oktober 1909.

615. A. Gutbier und Fr. Bauriedel: Über Platin.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1909.)

Während bekanntlich Wasserstoffplatinechlorid zur Charakterisierung organischer Ammoniumverbindungen in ausgedehntem Maße verwendet wird, sind Hexabromoplatineate dieser Art bisher kaum dargestellt worden. Das mag seinen Grund mit darin haben, daß reines Chlorid leicht darzustellen und auch Handelsprodukt ist, das Bromid dagegen infolge der Tatsache, daß Platin durch Brom auch in statu nascendi nur schwer angegriffen wird, heute noch zu den seltenen Reagenzien zählt.

Wasserstoffplatinebromid wurde zuerst von H. Topsöe¹⁾ durch Erhitzen von Platin mit Bromwasserstoff- und Salpetersäure und Verdunsten der mehrmals mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure abge-

¹⁾ Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Färh. 1868, 123.