

Zusammenfassung.

Eine Darstellung von Fluor auf chemischem Wege wäre möglich, wenn es gelänge, die Fluoride der Edelmetalle ohne Verwendung von elementarem Fluor zu gewinnen.

Versuche, Gold- und Platinchlorid durch Umsetzung mit wasserfreier Flußsäure oder geschmolzenem Kaliumbifluorid in Fluoride zu verwandeln, waren ohne Erfolg. Es zeigte sich weiter, daß das »kieselflußspatsaure Platinoxyd« von Berzelius seinen Namen zu Unrecht führt; denn selbst sehr stark kieselflußsaure Lösungen von Platindioxyd erwiesen sich als weitgehend hydrolysiert und hinterließen, selbst beim vorsichtigen Eindunsten, Platindioxyhydrat, das nur geringe Mengen Platinsilicofluorid enthielt.

Bei Zugabe einer Kaliumfluorid-Lösung zu einer solchen von Platin-tetrachlorid wurde ein Niederschlag erhalten, der der Analyse zufolge das Kaliumsalz einer Pentachlor-hydroplatinsäure war.

Um einige Anhaltspunkte für die Darstellung und Eigenschaften der noch unbekannten Fluoride des Osmiums, Rutheniums, Iridiums, Rhodiums und Palladiums zu gewinnen, wurde die Reaktion dieser Metalle mit elementarem Fluor studiert.

110. Otto Ruff und Friedrich Wilhelm Tschirch: Über die Fluoride des Osmiums.

[Aus dem Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 26. Februar 1913.)

So einfach nach den in der vorausgehenden Arbeit geschilderten Vorversuchen die Darstellung des bei der Einwirkung von Fluor auf Osmium sich bildenden Osmiumfluorids schien, so große Schwierigkeiten ergaben sich, als es sich darum handelte, dieses Fluorid in solchen Mengen und in solcher Reinheit zu gewinnen, daß dessen Analyse und Untersuchung möglich wurde.

Die Arbeit ist uns durch die Unterstützung der Akademie der Wissenschaften, der wir hierfür unseren besten Dank aussprechen, erheblich erleichtert worden.

Die Schwierigkeiten waren begründet: in der Kostbarkeit der Ausgangsmaterialien, des Osmiums und des Fluors, dessen Darstellung immer eine überaus mühsame Arbeit bleiben wird; in dem Umstand, daß bei der geschilderten Fluorierung nicht ein Fluorid allein, sondern deren zwei, unter Umständen sogar deren drei neben einander entstehen; in der Empfindlichkeit der Fluoride gegen Feuchtigkeit,

Glas und reduzierende Substanzen; in der Flüchtigkeit des wichtigsten der drei Fluoride, welche im Verein mit der Kostspieligkeit der Versuche die Fluorierung von nur kleinen Osmiummengen bei jedem einzelnen Versuch gestatteten. Die Empfindlichkeit der Fluoride gegen Glas machte es nötig, in Platinapparaten zu arbeiten, und hieraus ergab sich die Unmöglichkeit, die Vorgänge mit dem Auge zu verfolgen, so daß jeder Schritt vorwärts in mühevollem Tasten erkämpft werden mußte. Als dann die neuen Stoffe da waren, fehlte es an geeigneten analytischen Methoden zur Bestimmung von Osmium neben Fluor und Bestimmung der Oxydationsstufe des Osmiums, so daß auch solche erst ausgearbeitet werden mußten.

Allgemeines: Die drei Fluoride, welche bei der Behandlung von Osmium mit elementarem Fluor entstehen, sind das Osmium-tetrafluorid OsF_4 , Osmium-hexafluorid OsF_6 und Osmium-octafluorid OsF_8 ; ihre relativen Mengen erscheinen abhängig: von der Temperatur, bei der fluoriert wird, der Beschaffenheit des verwendeten Osmiums und der Stärke des angewandten Fluorstroms.

Bei ca. 250° und bei Verwendung eines entsprechend reaktionsfähigen Osmiumpräparates erhält man als Produkte der Fluorierung allein Osmium-octafluorid und Osmium-hexafluorid, und zwar das letztere in größerer Menge bei geringerer Stärke des Fluorstroms. Bei niedrigerer Temperatur oder bei Verwendung eines weniger reaktionsfähigen Metalls wird mehr oder minder viel des Metalls nicht weiter als bis zum Osmium-tetrafluorid umgesetzt.

Durch einfaches Evakuieren des die Fluoride enthaltenden Platinrohres bei Zimmertemperatur läßt sich das Osmium-octafluorid aus dem Rohr entfernen und in einer durch flüssige Luft gekühlten, absolut trocknen Glasvorlage auffangen. Man erhält es dann in Form einer festen gelben Masse, die bei 34.4° zu einer gelbroten, in der Färbung an Schwefelchlorür erinnernden Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch zusammenschmilzt und bei 47.5° unter Atmosphärendruck siedet. Wir haben an ihr Analysen und Dampfdichte-Bestimmungen ausgeführt, die keinen Zweifel darüber lassen, daß die untersuchte Verbindung Osmiumoctafluorid der Formel OsF_8 ist.

Mit der Darstellung des Osmiumoctafluorids sind die letzten Bedenken gegen die Achtwertigkeit des Osmiums beseitigt worden, die noch bestanden, weil die einzige bekannte Verbindung des achtwertigen Osmiums bis dahin das Osmiumtetroxyd gewesen war. Das Osmiumoctafluorid ist auch die erste binäre Verbindung, in der acht gleiche eiuwertige Atome mit einem anderen verkettet sind.

Das Osmium-hexafluorid bleibt nach der Entfernung des Osmiumoctafluorids im Rohr zurück, unter Umständen verunreinigt mit

Osmiumdioxyd und gelegentlich auch etwas Osmiumtetroxyd. (Möglichlicherweise handelt es sich nebenbei auch um einen Gehalt an Oxyfluorid.) Der in diesen Oxyden enthaltene Sauerstoff stammt wahrscheinlich aus den Lustresten in der Apparatur und ist nur schwer zu vermeiden; denn der Fluorstrom ist zu schwach und die Darstellung zu kostspielig, als daß man vor jedem Versuch die Luft völlig verdrängen könnte. Die Verunreinigung mit den Oxyden erschwert die Reindarstellung des Hexafluorids so sehr, daß es uns heute trotz unseres Bemübens noch nicht möglich ist, eine unter allen Umständen zum Ziele führende Vorschrift für die Darstellung des Osmiumhexafluorids zu geben.

Am besten scheint es zu sein, das Platinrohr mit dem Osmiumhexafluorid nach Entfernung des Osmiumoctafluorids während einer Stunde auf 50° zu erwärmen und gleichzeitig den Druck in seinem Innern auf etwa 20 mm zu halten. Das Fluorid sublimiert dann frei von dem flüchtigeren Tetroxyd an das kühl zu haltende Ende des Rohrs und setzt sich dort als hellgrüne Krystallmasse fest, in welcher Form es dem Rohr auch entnommen werden kann. Bei nur ganz geringfügiger Änderung der Versuchsbedingungen erbieten wir statt der hellgrünen Krusten, deren Analyse darüber keinen Zweifel ließ, daß sie aus reinem Osmium-hexafluorid bestanden, häufig eine schwarzgrüne, manchmal selbst teilweise schmierige Masse, die neben dem Hexafluorid auch das oben erwähnte Dioxyd und Tetroxyd enthielt. Aus Mangel an Material mußten die Siedepunktsbestimmungen mit solchem durch Oxyd verunreinigten Fluorid ausgeführt werden und sind in ihrem Ergebnis deshalb weniger sicher. Wir fanden den Siedepunkt des Hexafluorids unter Atmosphärendruck zu etwa $202 - 205^{\circ}$. Bezuglich des Schmelzpunkts können wir nur sagen, daß er über 50° und unter 120° liegt; denn das neue Fluorid hat die Eigenschaft, sich mit Glas beim Erhitzen schwarz zu färben, worauf dann weitere Beobachtungen nicht mehr möglich sind.

Während sich das Osmium-octafluorid in Wasser klar löst, bildet das Osmium-hexafluorid unter Ausscheidung von schwarzem Dioxyd Flußsäure und Osmiumtetroxyd. Es läßt sich die Gegenwart von Osmiumhexafluorid in Octafluorid daher leicht feststellen.

Bei unvollständiger Fluorierung des Osmiums hinterbleibt nach der Entfernung des Octa- und Hexafluorids stets ein Gemisch von Osmium-tetrafluorid und unverändertem Osmium. Die besten Ausbeuten an Osmiumtetrafluorid erhielten wir aus Osmium, das aus Osmiumdioxyd durch Reduktion in Wasserstoff bei etwa 250° bereitet war, indem wir solches mit der geringst möglichen Wärmezufuhr fluorierten.

Laugt man das Metall-Fluorid-Gemisch mit Wasser aus, nachdem man die anderen beiden Fluoride zuvor entfernt hat, so erhält man eine braune Lösung, in der sich das Osmium unseren Analysen zufolge ausschließlich in vierwertiger Form befindet, so daß über die Natur auch dieses Fluorids ein Zweifel nicht möglich ist.

Eine Lösung des Osmium-tetrafluorids, die auf 1 Mol. OsF₄ noch 2 Mol. Flußsäure enthält, gibt mit Kalilauge neutralisiert beim vorsichtigen Eindampfen ein gelbes, in Formen des regulären Systems krystallisierendes Salz, das wahrscheinlich ein solches der Osmium-hexafluorwasserstoffsäure ist.

Ein Gemisch zweier anderer Salze erhält man, wenn man Osmium in inniger Mischung mit Kalium- oder Natriumfluorid der Fluorierung unterwirft. Neben einem fast weißen Doppelsalz des Osmium-octafluorids, das sich in Wasser farblos löst und beim Übergießen mit Natronlauge unter Bildung einer gelbgrünen Lösung Ozon entwickelt, entsteht ein gelbbraunes Salz, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst und die Ozonreaktion nicht zeigt. Wird das Salzgemisch auf etwa 400° in Stickstoffatmosphäre erhitzt, so färbt es sich braunschwarz. Durch Auslaugen des braunschwarzen Rückstandes mit wenig Wasser und eventuelle Zugabe von Kaliumfluorid zu der Lösung erhält man ein mäßig lösliches gelbes Salz, das möglicherweise wieder mit dem oben erwähnten Kalium-osmium-hexafluorid (?) identisch ist. Die Ausbeute an den Salzen war bei den bisherigen, mehr orientierenden Versuchen zu klein, als daß ihre Untersuchung weiter ausgeführt werden könnte.

Experimentelles.

Ausgangsmaterialien. Das verwendete Osmium war teils solches, wie es sich in grauer poröser Form im Handel befindet, teils solches, das wir uns aus Osmiumtetroxyd und Osmiumdioxyd durch Reduktion hergestellt hatten.

Das Osmium des Handels, welches wir von W. C. Heraeus bezogen hatten, enthielt 1.88% Eisen und Spuren von Oxyd.

Die Gegenwart des ersten in dem Metall war insofern bedeutungslos, als das beim Fluorieren sich bildende Ferrifluorid seiner geringen Flüchtigkeit wegen als Rückstand im Schißchen blieb; sie erwies sich im Laufe der Arbeit aber als nützlich, da sie die Reaktionsfähigkeit des Osmiums erhöhte; denn das Ergebnis der Fluorierung war in einer noch nicht ganz aufgeklärten Weise abhängig von der Qualität des verwendeten Osmiums. Eisentreies Osmium, das bei niederer Temperatur aus seinen Oxyden durch Reduktion im Wasserstoffstrom hergestellt worden war, und das eisenhaltige Osmium des Handels — selbst wenn es zuvor im Wasserstoffstrom auf Rotglut erhitzt worden war — ließen sich leicht restlos in Osmium-octafluorid und -hexafluorid

überführen, während reines Osmium, das im Wasserstoffstrom längere Zeit auf Rotglut erhitzt worden war, bei den für die Darstellung des Octafluorids sonst angewandten Temperaturen zur Bildung niederer Fluoride Veranlassung gab oder überhaupt nicht angegriffen wurde.

Darstellung von Osmium aus Osmiumtetroxyd: Das kristallisierte Tetroxyd wurde zunächst nochmals destilliert. In einem Porzellanschiffchen, das sich in einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr befand, wurde es im Kohlendioxydstrom erhitzt; die Dämpfe wurden in einer Volhard'schen Vorlage aufgefangen, die mit etwas reiner Natronlauge versetzt war.

Um das Metall aus dieser Lösung als Dioxyd auszuscheiden, wurde der Lösung so lange Alkohol zugesetzt, bis der Geruch nach Tetroxyd verschwand und derjenige nach Acetaldehyd aufrat. Dann wurde die Lösung ca. 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei der verdampfende Alkohol immer wieder ersetzt wurde, damit keine Rückbildung von Tetroxyd aus Dioxyd stattfand. Sobald sich das Osmiumdioxyd zusammengeballt hatte und die darüber befindliche Lösung farblos geworden war, wurde sie auf der Nutsche abfiltriert, mit heißem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, gewaschen und im Trockenschrank bei ca. 100° getrocknet, derart, daß über das Dioxyd weg reine Kohlensäure geleitet wurde.

Die Überführung des Dioxyds in das Metall mußte ziemlich vorsichtig geschehen, um Explosionen zu vermeiden. Wir erhitzen das trockne, zu Pulver zerriebene Dioxyd in einem Gemisch aus Kohlendioxyd und Wasserstoff derart, daß wir dessen Anfangs-Kohlensäure-Gehalt von etwa 75 Vol.-Proz. innerhalb einer Stunde auf 0% erniedrigten und gleichzeitig die Temperatur allmählich auf 250° steigerten. Das Ende der Reaktion gab sich daran zu erkennen, daß sich in den kälteren Teilen des Glasrohrs keine Wassertröpfchen mehr ansetzten. Da sich das bei so niederer Temperatur reduzierte Osmium, wenn es wasserstoffhaltig ist, an der Luft entzündet oder mindestens stark oxydiert, verdrängten wir den Wasserstoff zum Schluß wieder durch Kohlendioxyd und letzteres nach dem Erkalten des Dioxyds durch Luft. -- Solches Osmium enthielt stets eine geringe Menge Alkali-carbonat.

Die Darstellung des Fluors geschah in der üblichen Weise; doch fanden wir es, wie bei unseren Versuchen über das Uranhexafluorid, vorteilhaft, zwischen den Fluorapparat und das Osmium noch ein Kupfergefäß zu schalten, das als Staubfänger für das bei Explosionen mit dem Fluorid etwa mitgerissene Natriumfluorid zu dienen hatte (s. u.).

Analytisches. Unser Verfahren zur Bestimmung von Osmium neben Fluor haben wir nach den Erfahrungen ausgearbeitet, die Ruff

und Bornemann¹⁾) bei der Bestimmung von Osmium neben Chlor gesammelt hatten.

Osmium. Die zu analysierende Substanz wird in einem einseitig geschlossenen Platinrohr, das mit einem verplatinierten und eingeschliffenen Kupferstopfen verschlossen ist, abgewogen, dann — im Falle der Gegenwart von OsFs nach vorheriger Abkühlung in fester Kohlensäure — zusammen mit dem Wägerohr und seinem Stopfen in einen mit wenigen ccm verdünnter Natronlauge beschickten Standzylinder eingetragen, der zur Vermeidung von Dampfverlusten danach schnell wieder geschlossen wird. Das Fluorid löst sich unter Zischen und Bildung von weißen Nebeln, welche den Zylinder über der Flüssigkeit erfüllen. Wenn die letzten Spuren der Nebel verschwunden sind, wird die beim Octafluorid gelb, beim Hexafluorid rot gefärbte, stark alkalische Lösung nach Zugabe eines Tropfens Hydrazinhydrat in einer gewogenen Platinschale mit Salzsäure soweit neutralisiert, daß Phenolphthalein noch rosa gefärbt bleibt. (Wir verwendeten Hydrazinhydrat, weil das Osmiumdioxyd bei Verwendung von Alkohol oder Formaldehyd als Reduktionsmittel weniger glatt abgeschieden wird.) Die Lösung färbt sich dunkel und scheidet flockiges Osmiumdioxyd ab. Das letztere läßt sich durch zweistündiges Erhitzen auf dem Dampfbad soweit zusammenballen, daß es ohne Schwierigkeit abfiltriert werden kann; die Lösung darf währenddessen aber keinesfalls sauer werden. Zum Schluß wird die Lösung genau neutral gemacht, noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde weiter erhitzt, dann durch ein mit ausgeglühtem Asbest beschicktes Filterrohr filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis die Chlorreaktion ausbleibt.

Um das schleimige Osmiumdioxyd zu trocknen und zu reduzieren, wird das für diesen Zweck besonders lang gefertigte Filterrohr in einem Aluminiumblock Ofen auf 90—100° erhitzt, während gleichzeitig trocknes und luftfreies Kohlendioxyd hindurchgeleitet wird; nach einer Stunde wird dem Kohlendioxyd Wasserstoff im Volumenverhältnis 4 : 1 beigemischt und die Temperatur im Verlauf einer halben Stunde auf 250° gesteigert; dann wird die Wasserstoffkonzentration allmählich erhöht, um schließlich, wenn sich im Filterrohr keine Wassertröpfchen mehr zeigen, bis auf 100 % gebracht zu werden. Nun wird der Aluminiumblock abgenommen, das Filterrohr während einiger Minuten mit freier Flamme bis auf Rotglut erhitzt und nach Abstellen des Wasserstoffstroms im Kohlendioxystrom erkalten gelassen. Das Kohlendioxyd wird durch Luft verdrängt und das Osmiumdioxyd gewogen. Das langsame Ansteigen der Temperatur beim Trocknen und Reduzieren, sowie die geringe Wasserstoffkonzentration des reduzierenden Gasgemisches im Anfang ist dadurch bedingt, daß das Dioxyd bei schnellem Erhitzen explosionsartig zerstäubt (bei der präparativen Verarbeitung größerer Mengen wurde uns einmal das Filterrohr zu Glasstaub zertrümmt und der Aluminiumblock-Ofen einige Meter weit fortgeschleudert).

Da das Osmium auf dem Filter stets etwas Fremdstoff enthält, tut man gut, es nach der Wägung durch Erhitzen und gleichzeitiges Überleiten

¹⁾ Z. a. Ch. 65, 429 [1910].

eines mit Salpetersäuredämpfen beladenen Sauerstoffstroms als Tetroxyd zu verflüchtigen. Es bleibt dann etwas schwarzer Rückstand, der aus minimalen Mengen Platin vermischt mit etwas Kieselsäure besteht, das Resultat seiner geringen Menge wegen aber meist kaum beeinflußt.

Fluor. Das Filtrat vom Osmiumdioxyd enthält alles Fluor in Form von Alkalifluorid; die Bestimmung des Fluors in Form von Calciumfluorid machte darum keine weiteren Schwierigkeiten.

Zur Bestimmung der Wertigkeitsstufe werden die Osmiumlösungen erst durch Titration mit 1/100 -Permanganat zu achtwertigem Osmium oxydiert, dann zur Bestimmung ihres Osmiumgehaltes nach Zugabe von Jodkaliuim durch Titration mit 1/100 -Thiosulfat zu vierwertigem Osmium reduziert. Der zweite Teil unseres Verfahrens enthält die titrimetrische Bestimmung des Osmiums von Klobbie¹⁾; der erste bildet eine Ergänzung zu der von Ruff und Bornemann ausgearbeiteten titrimetrischen Bestimmung des Osmiums und Osmiumdioxyds nach der Permanganat-Methode.

Bei den Osmiumfluoriden führt die einfache Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu weißrot gefärbten Lösungen mit ungefähr sechswertigem Osmium, die zwar noch weiter Permanganat verbrauchen, das Ende der Oxydation zu achtwertigem Osmium aber nicht erkennen lassen; es ist dieselbe Erscheinung, die wir auch bei den Lösungen von Osmiumchloriden feststellten. Die störende Färbung läßt sich nun aber leicht dadurch vermeiden, daß man in sehr stark schwefelsaurer und warmer Lösung arbeitet; alsdann erfolgt die Entfärbung der Permanganatlösung vollständig, wenn die Oxydation zu Osmiumtetroxyd vollendet ist. Freilich verbraucht derartig starke Schwefelsäure selbst eine gewisse Menge der Permanganatlösung, indem sich offenbar eine gewisse Menge Perschwefelsäure bildet; aber diese kann bei der Berechnung der Versuchsergebnisse wieder in Abzug gebracht werden; die Methode ist nicht wesentlich genauer, als bis auf etwa 2%; solche Genauigkeit reicht aber vollkommen aus, wenn es sich wie in unserem Fall in erster Linie allein um die Bestimmung der Wertigkeitsstufe handelt.

Bei der Ausführung der Titration ist es mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit des Tetroxyds wesentlich, daß man das Gefäß mit der warmen Lösung nur soweit öffnet, als es zum Einlaufenlassen der Permanganatlösung unbedingt nötig ist; denn man erhält anderenfalls bei der Rücktitration falsche Werte für die Menge des in der ersten Operation oxydierten Osmiums. Im einzelnen arbeitet man wie folgt:

Oxydation: In einem hohen, mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel verschloßenen Standzylinder wird eine abgemessene Menge der schwach alkalischen

¹⁾ Kon. Akad. van Wetensch., 1898, 551.

Fluoridlösung mit einem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure, die man mit einer Pipette einlaufen läßt, unterschichtet. Der Zylinder wird zur Vermeidung von Osmiumtetroxyd-Verlusten fest geschlossen und dann umgeschwenkt, so daß sich die Flüssigkeiten unter starker Wärmeentwicklung mischen. Die ursprünglich hell gelbbraune Farbe der Lösung wird dabei tief dunkelbraun. Man läßt nur soweit abkühlen, bis sich die Nebel im Zylinder wieder verdichtet haben, und beginnt nun mit der Titration der noch gut warmen Lösung. Die braune Lösung färbt sich auf Zusatz der Kaliumpermanganat-Lösung heller und wird schließlich ganz farblos. Verlangsamt sich die Geschwindigkeit, mit der sich die Lösung entfärbt, infolge zu starker Verdünnung mit Permanganat-Lösung zu sehr, so setzt man abermals konzentrierte Schwefelsäure zu, und zwar die $\frac{1}{4}$ -fache Menge der inzwischen zugesetzten Kaliumpermanganat-Lösung und titriert zu Ende; das Ende ist dann erreicht, wenn die Rosafarbe der warmen Lösung mindestens 3 Minuten bestehen bleibt.

Rücktitration: Zur Bestimmung des Gesamt-Osmiums fügt man zu dieser Lösung ca. 50 ccm einer 10-prozentigen Jodkalium-Lösung. Die Lösung färbt sich daraufhin intensiv grün und wird nun mit $\text{n}/100$ -Thiosulfat zurücktitriert. Den Fortschritt der Reaktion erkennt man, indem man gegen Schluß nach jeder Zugabe von Thiosulfat eine Tüpfelprobe mit Stärkelösung macht; das Ende genau zu erkennen ist erst nach einiger Übung möglich, obwohl sich der Farbenwechsel der Tüpfelproben von blauviolett zu lichtblau gut bemerkbar macht. Die Rücktitration mit Thiosulfat muß nach Zugabe der 10-prozentigen Jodkalium-Lösung sofort geschehen, da man nach längerem Stehen falsche Werte findet. Der Sicherheit halber führten wir jedesmal mindestens 2 Titrationen aus, ermittelten mit der ersten Bestimmung möglichst genau die nötige Menge an $\text{n}/100$ -Permanganat und die ungefähre Menge Thiosulfat, mit der zweiten genauer die Thiosulfatmenge, indem wir die erst gefundene Permanganatmenge mit einemmal zulaufen ließen und Verluste an Tetroxyd so möglichst vermieden.

Osmium-octafluorid, OsF_8 .

Die guten Erfahrungen, welche wir bei der Fluorierung des Urans und Uranpentachlorids mit der Beimischung kleiner Mengen Chlor zum Fluor gemacht hatten, veranlaßten uns zunächst zu Versuchen, die mäßige Ausbeute an Osmiumfluorid (s. vorhergehende Arbeit) in gleicher Weise zu verbessern; ein sichtbarer Erfolg war nicht zu beobachten. Bessere Ausbeute an flüchtigem Fluorid erzielten wir erst, als wir die Bedeutung der Qualität des Osmiums und der Stärke des Fluorstroms für den Verlauf der Fluorierung erkannt und gelernt hatten, Feuchtigkeit und Fluorwasserstoff vollkommen und Sauerstoff nach Möglichkeit fernzuhalten.

Darstellung von Osmium-octafluorid. Sie geschieht in der beistehend gezeichneten Apparatur (Fig. 1 und 2). Nachdem das Platinrohr durch Ausscheuern mit Sand und Wasser von jeder Spur Osmium, die etwa

von früheren Operationen darin geblieben sein könnte, befreit und durch Erhitzen in einem trocknen Luftstrom getrocknet worden ist, wird es mit 1--2

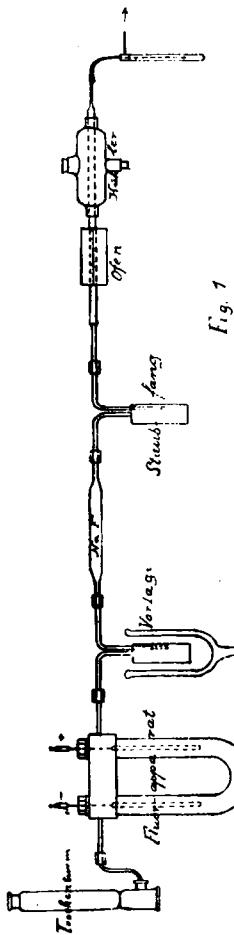


Fig. 1

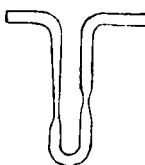


Fig. 2



Fig. 3

Platinschiffchen beschickt, deren jedes nicht mehr als 1 g fein gepulvertes Handels-Osmium enthält. Zur Entfernung etwa darin enthaltenen Oxyds wird das Metall zunächst im Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut erhitzt, dann erkalten gelassen, wonach man den Wasserstoff und jede Spur des gebildeten Wassers im Rohr durch einen trocknen Kohlensäurestrom verdrängt; der Wasserstoff- wie der Kohlensäureapparat werden deshalb vermittels eines T-Stückes gleichzeitig an die zum Platinrohr führende Trockenapparatur angeschlossen. Inzwischen bringt man den Fluorapparat mit 3—4 Amp. in Gang. Hinter dem Natriumfluorid-Rohr, dessen Natriumfluorid tadellos trocken sein muß, wird eine kleine Kupfervorlage als Staubfänger angebracht. Die Vorlage ist dazu bestimmt, das Natriumfluorid zurückzuhalten, wenn solches infolge kleiner Explosions im Fluorapparat dem Platinrohr zugeschleudert werden sollte; denn es würde das Osmiumoctafluorid binden. Sobald sich das Fluorgas hinter der Vorlage in solcher Konzentration zeigt, daß sich die Sparflamme eines Bunsen-Brenners in ihm sofort entzündet, wird der elektrische Strom am Fluorapparat für einen Augenblick ausgeschaltet und das Platinrohr mit Siegellack an die Vorlage angedichtet. Unter den der Vorlage zunächst liegenden hinteren Teil des Platinrohrs bringt man den Aluminiumblock-Ofen, über den vorderen schiebt man den durch Filz gegen Wärmestrahlen geschützten Glaskühler, der dazu bestimmt ist, eine Kohlensäure-Alkohol-Mischung aufzunehmen.

An den vorderen verengten Teil des Platinrohrs dichtet man zur Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit eine Platinvorlage ähnlich der gezeichneten (wieder mit Siegellack), schaltet den Strom des Fluorapparates — nun aber mit 7 Amp. — wieder ein und beschickt den Kühler mit Alkohol und fester Kohlensäure derart, daß er stets feste Kohlensäure enthält. Nun erhitzt man

den Aluminiumblock-Ofen, bis er 250° erreicht hat; dies dürfte im Laufe von etwa 20—30 Minuten der Fall sein; alsdann ist auch das Platinrohr mit hinreichend reinem Fluor gefüllt.

Nachdem schon zuvor gelegentlich einzelne Partikelchen des Metalles Fener gefangen hatten, breunt bei dieser Temperatur in etwa 10 Minuten das gesamte Osmium weg. Man erkennt dies ohne weiteres daran, daß sich an der Mündung der Apparatur mit Hilfe der Sparflamme vorübergehend das Ausbleiben des Fluors nachweisen läßt.

Das entstandene Osmium octafluorid verdichtet sich an der von der Kohlensäure-Alkohol-Mischung gekühlten Stelle zu einem festen gelben Sublimat; das Osmium-hexafluorid setzt sich dicht hinter dem Ofen an. Die Reaktion ist beendet, wenn aus der Vorlage wieder so viel Fluor austritt, daß sich der Sparbrenner an ihm sofort entzündet. Der Sicherheit halber läßt man den Fluorstrom noch etwa 10 Minuten länger gehen, ehe man endgültig aufhört.

Die kleine Platinvorlage wird vom Platinrohr abgenommen, und das Rohr selbst durch ein kleines, einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen, das mit Siegellack aufgedichtet wird, an dieser Stelle geschlossen. Nun entfernt man den Aluminiumblock-Ofen, löst den hinteren Teil des Platinrohrs von der Fluorapparatur und schließt auch dort das Rohr durch ein geeignet ausgezogenes und am Ende abgeschmolzenes Glasrohr.

Man hat nun Zeit, den Fluorapparat wieder ordentlich zu verschließen. Zunächst wird der Staubfänger durch Einschieben eines passenden Glasstücks und Überziehen eines Stückchens Gummischlauch über die Fuge verschlossen, dann wird die Verbindung zwischen der Flüssäure-Vorlage und dem Natriumfluorid Rohr gelöst, worauf auch diese beiden Enden durch ihre Schrauben wieder verschlossen werden. Die Kältemischung wird unter der Flüssäurevorlage entfernt, während der Fluorapparat in seiner Kältemischung bleibt und auf diese Weise die kondensierte Flüssäure in den Fluorapparat zurückdestilliert. Den letzten Rest läßt man, nachdem man die die beiden Apparate verbindende Verschraubung vorsichtig etwas gelöst hat, durch Wenden der Vorlage in den Apparat zurückfließen.

Eutnahme des Fluorids aus dem Platinrohr. Man zieht den Kühl器 von dem Platinrohr ab, nachdem man die darin enthaltene Kältemischung zuvor durch den Ablauftützen entfernt hat, öffnet rasch das verjüngte Ende des Platinrohrs durch Abziehen des Glasröhrchens und schiebt an dessen Stelle eine kleine sehr sorgfältig gereinigte und getrocknete Glasvorlage der bestehend gezeichneten Form (Fig. 2) darüber. Über den Auslaß dieser Vorlage wird das erweiterte eine Ende einer federnden Glasspirale geschoben, während deren anderes Ende durch einen Glashahn hindurch zu einem Chlorcalcium-Turm und einem T-Stück geht. Das T-Stück führt einerseits zu einem Manometer, das vor allem Undichtigkeiten nachzuweisen bestimmt ist, andererseits durch einen Glashahn hindurch zu einer dreifach tubulierten Flasche; diese steht mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung und besitzt zum Zweck der Entlüftung noch einen mit Glashahn verschließbaren Auslaß.

Alle Verbindungen am Rohr werden bei offenen Glashähnen aufs sorgfältigste mit Siegellack gedichtet.

Nachdem man die Vorlage etwa 1 cm hoch mit flüssiger Luft abgekühlt hat, saugt man, den Druck allmählich bis auf ca. $\frac{1}{4}$ Atm. erniedrigend, das Osmiumfluorid aus dem Rohr langsam in die Vorlage über, in welch letzterer es sich als festes, rein gelbes Sublimat kondensiert. Ist alles gut getrocknet und sauber ausgeführt, so darf sich die Vorlage an keiner Stelle schwarz färben. Eine solche Schwarzfärbung ist immer auf die Gegenwart von Feuchtigkeit zurückzuführen, die entweder aus dem kleinen Platinrohr oder der kleinen Vorlage stammt oder von unvorsichtigem Siegeln (z. B. Anbrennen des Siegellacks bei Unterdruck in der Apparatur) herröhrt.

Nach etwa einer halben Stunde ist alles Osmium-octafluorid in die Vorlage eindestilliert, event. kann man durch leichtes Erwärmen des Rohres auf etwa 50° noch nachhelfen. Nun schließt man den Hahn zur Wasserstrahlpumpe, stellt diese ab und lässt durch den Chlорcalcium-Turm langsam Luft in die Apparatur eintreten.

Die Ausbeute an Osmium-octafluorid beträgt auf 1 g verwandtes Osmium etwa 0.6 g Octafluorid. Der Rest bleibt als Osmiumhexafluorid im Rohr und wird aus diesem, wie es später beschrieben werden soll, entfernt.

Ehe man die Vorlage vom Platinrohr abnimmt, sammelt man das Fluorid in deren unteren Erweiterung. Man macht sich zu dem Zweck in einem entsprechend weiten und hohen Becherglas Wasser von $35-40^\circ$ und taucht darein die kleine Vorlage, in der, da alle Hähne offen sind, Atmosphärendruck herrscht; das Osmiumoctafluorid schmilzt dann zu einer gelbroten Flüssigkeit von der Farbe alten Schwefelchlorürs zusammen und läuft nach dem unteren Teil der Vorlage. Man trocknet die Vorlage sorgfältig außen ab und schneidet oder schmilzt sie an den verjüngten Stellen von der Apparatur los. Hat man sehr sorgfältig gearbeitet, so kann das Fluorid in solcher Glasvorlage im Eisschrank tagelang ohne Zersetzung aufbewahrt werden; sicherer ist es freilich, sofern eine Aufbewahrung erforderlich ist, es während dieser Zeit in Kohlensäureschnee in einem Weinholschen Gefäß, mindestens aber in Eis zu halten. Für Versuche entnimmt man der Vorlage das Fluorid an einer der verjüngten Stellen durch einfaches Ausgießen, nachdem man die Vorlage zuvor durch Eintauchen in Schwefelsäure von 35° bis zu dieser Stelle erwärmt hat.

Eigenschaften. Das Osmium-octafluorid stellt eine bei Zimmertemperatur citronengelbe krystallinische, oberhalb 34.5° gelbrote Substanz dar. Sein Dampf ist farblos, bildet aber, in feuchte Luft austretend, weiße Nebel, die sich wohl infolge einer Reaktion mit deren Staubgehalt alsbald bläulich färben. Der Dampf verbreitet einen eigentümlichen Geruch, der in den Atmungsorganen einen metallischen Geschmack hinterläßt, reizt die Nasen- und Augenschleimhäute äußerst intensiv und färbt organische Substanz, wo er auch auf dieselbe trifft, allmählich schwarz. Bringt man das feste oder flüssige Osmiumocta-

fluorid auf die Haut, so erzeugt es daselbst schwarze Flecke und Brandwunden (Weiteres s. weiter unten).

0.17334 g Sbst.: 0.0965 g Os, 0.1568 g CaF₂. — 0.1076 g Sbst.: 0.0601 g Os, 0.0973 g CaF₂.

Os F₈. Ber. Os 55.68, F 44.32.

Gef. » 55.68, 55.85, » 44.02, 44.05.

Schmelzpunkt. Etwas geschmolzenes Osmiumoctafluorid wurde in ein einseitig ein wenig erweitertes Schmelzrörchen übergegossen und durch vorsichtiges Klopfen in die Capillare befördert, in der es alsbald erstarrte. Das Rörchen wurde zugeschmolzen, die Schmelztemperatur des Fluorids in der üblichen Weise bestimmt und zu 34.4° im Mittel gefunden.

Dampfdruck und Siedepunkt. Wegen der geringen Mengen Substanz, über die wir verfügten, konnte für diese Bestimmungen nur das von Smith und Menzies¹⁾ angegebene Verfahren in Anwendung kommen.

Das Verfahren gründet sich darauf, daß eine Substanz, welche sich zusammen mit Luft in einem kleinen Gefäß mit abwärts gebogenem Capillarrörchen in einem Heizbad befindet und erhitzt wird, beim Verdampfen zunächst langsam die Luft in einzelnen Blasen vor sich her aus der Capillare treibt. Nähert man sich dem Siedepunkt und erreicht oder überschreitet ihn, so treten die Blasen, welche den Dampf der Substanz zu immer größerem Betrage mit sich führen und schließlich daraus ganz bestehen, in rascherer Folge nach einander auf; läßt man das Heizbad sich wieder etwas abkühlen oder vergrößert man den über der Heizflüssigkeit liegenden Druck, so läßt sich ein Punkt finden, bei dem keine Blasen mehr aus der Capillare austreten, aber auch keine Flüssigkeit in dieselbe eingesaugt wird. Der Innendruck des Dampfes hält dem Außendruck der Flüssigkeit das Gleichgewicht; die zugehörige Temperatur ist die Siedetemperatur bei diesem Druck.

Eine gewisse Schwierigkeit bietet das Verfahren dann, wenn der Dampf der Substanz in der Badflüssigkeit zu erheblichem Betrage löslich ist, was in unserem Fall nicht zu vermeiden war. Es muß dann auch während der Ablesung wenigstens so viel Dampf entwickelt werden, daß die in die Capillare eingetretene Flüssigkeit daran stets gesättigt bleibt und nicht zurücksteigen kann. Man wird in solchem Falle daher schließlich nicht die wahre Siedetemperatur, sondern eine um ein wenig höhere Temperatur ablesen. Durch mehrfache Beobachtungen und vorsichtiges Arbeiten läßt sich aber der Fehler auf Bruchteile eines Grades beschränken.

Als Material für dieses Gefäß konnten im vorliegenden Falle weder Kupfer²⁾ noch Glas in Frage kommen, weil durch beide bei höherer Tem-

¹⁾ Smith und Menzies, Am. 32, 907; C. 1910, II, 1435.

²⁾ Ruff und Schiller, Z. a. Ch. 72, 332 [1911].

peratur eine vollständige Zersetzung des Fluorids herbeigeführt wird. Wir ließen uns deshalb ein Gefäß aus Platin (Fig. 3) anfertigen, in welches das Octafluorid in geschmolzener Form leicht übergegossen werden konnte. Das Gefäß bestand aus einem einseitig geschlossenen Zylinderchen von 2 cm Länge und 3 mm lichter Weite. Auf dessen offenes Ende wurde mittels Gewinde das parallel zum Gefäß U-förmig abwärts gebogene Capillarrohr gasdicht aufgeschraubt. Die Dichtung wurde vermittels eines Bleiringes hergestellt. War das Gefäß mit Substanz gefüllt, so wurde es vermittels eines Platindrahtes an ein Thermometer festgebunden, welches in ein ca. 45 mm weites, von außen mittels Gasflamme heizbares Glasgefäß eintauchte, welches als Badflüssigkeit konzentrierte Schwefelsäure enthielt. Paraffinöl oder andere organische Flüssigkeiten ließen sich wegen ihrer heftigen Reaktion mit dem Fluorid (Verbrennen eventuell unter Feuererscheinung) nicht verwenden. Das Badgefäß war mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen versehen, durch dessen eine Bohrung das Thermometer gesteckt wurde, und durch dessen andere ein Verbindungsrohr zu einer etwa 10 l fassenden, mit einem offenen Quecksilbermanometer versehenen leeren Standflasche führte, welche zum Druckausgleich diente und durch eine Wasserstrahlpumpe vor Beginn der Bestimmung auf den ungefähr erforderlichen Druck evakuiert wurde. Beim Eintreten des Siedens lasen wir die Temperatur des Bades und den Stand des Manometers ab: die Differenz des letzteren mit dem Barometerstand zuzüglich des Druckes der über dem Flüssigkeitsniveau in der Capillare lastenden Schwefelsäuresäule ergab den zur abgelesenen Temperatur gehörigen Dampfdruck.

Wir fanden folgende Zahlen:

38.0°	552.5 mm Hg	42.0°	634.2 mm Hg
40.3°	594.5 »	43.5°	655.6 »
		47.3°	757.5 mm Hg.

Aus diesen Werten erhält man durch Extrapolation der logarithmischen Dampfdruckkurve noch folgende Werte:

0°	159.6 mm Hg	47.5°	760.0 mm Hg
20°	302.7 »	70°	1699.0 »
		100°	4944 mm Hg.

Die integrierte Clapeyronsche Formel:

$$\lambda = 2.3 \cdot R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{P_2}{P_1}$$

führt dann unter Vernachlässigung des Volumens der festen Phase gegenüber dem der gasförmigen zu folgenden molekularen Verdampfungswärmen:

Temperatur	molekulare Verdampfungswärme	Verdampfungswärme für 1 g OsF ₈
38—42°	6698 cal.	19.5 cal.
42—46°	6954 »	20.2 »
46—50°	7291 »	21.2 »
50—54°	7474 »	21.8 »

Die mittlere Verdampfungswärme beträgt somit zwischen den Temperaturen von 38—54° etwa 7101 cal. für 1 Mol. OsF₈ und 20.6 cal. für 1 g OsF₈.

Dampfdichte. Die Bestimmung wurde nach Victor Meyer ausgeführt; doch mußte dabei jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen werden. Das feste Fluorid wurde in dem Vorratsgefäß geschmolzen und durch dessen Capillare in das zur Wägung bestimmte Platinfläschchen übergegossen, in dem es alsbald erstarrte; das Fläschen wurde dabei mit einer Metallzange festgehalten, um eine Erwärmung zu vermeiden. Mit einem passenden Platinstöpsel verschlossen und in ein Glasrohr eingeschlossen, konnte es in kühltem Raume abgewogen werden, ohne daß man fürchten mußte, durch Verdampfung erhebliche Verluste zu erleiden.

Zur Bestimmung selbst diente ein Kolben, dessen unterer Teil von etwa 150 ccm Inhalt aus Platin, dessen oberer aus Glas bestand. Beide Teile waren mit Mennige-Glycerin-Kitt in einander gekittet und an der gekitteten Stelle durch ein Stück Gummischlauch noch besonders geschützt. Die Fallvorrichtung bestand aus einem nach oben hin durch einen Gummistopfen mit Glashahn verschließbaren Glasrohr von ca 1 cm lichter Weite, an dessen unteres Ende ein großer Glashahn mit 4 mm-Bohrung angeschmolzen war, auf dem das Platinfläschchen mit dem zu verdampfenden Fluorid ruhte. Als Heizbad diente Wasser, während das Eudiometerrohr zum Auffangen der verdrängten Luft in konzentrierte Schwefelsäure eingetaucht. Der Apparat wurde vor der Bestimmung aufs sorgfältigste getrocknet, indem trockner Stickstoff durch ein entsprechend langes Glasrohr hindurchgeleitet wurde, während von außen mit einem Bunsen-Brenner geheizt wurde, bis das austretende Gas völlig trocken war. Nun wurde sein unterer Teil in das Bad gesenkt, sein oberer, sobald Temperaturkonstanz erreicht war, mit der Substanz beschickt und dann die Bestimmung ausgeführt.

Wir erhielten folgende Werte:

Substanzmenge	verdrängter Stickstoff	Dampfdichte H ₂ = 2
I. 0.3461 g	20.65 ccm (t = 26.3°; p = 699.7 mm)	356.1
II. 0.5586 »	38.43 » (t = 26°; p = 712.4 »)	381.6
III. 0.1455 »	10.45 » (t = 25°; p = 732.9 »)	354
IV. 0.3793 »	28.3 » (t = 22°; p = 747.2 »)	330

Wir fanden also eine Molekulargröße von 355 im Mittel; der theoretische Wert für OsF₈ ist 343. Da der einzige unseren Bestimmungen anhaftende Fehler — kleine Substanzverluste vor der Bestimmung — diesen Wert nur erhöhen konnte, so erscheint hiermit die Richtigkeit der Formulierung als OsF₈ und die Achtwertigkeit des Osmiums ausreichend erwiesen.

Chemisches Verhalten. Um das Verhalten des Fluorids gegenüber anderen Elementen festzustellen, setzten wir die letzteren der Einwirkung seines Dampfes aus. Kleine Stücke der Elemente wurden

in Blech- oder Drahtform in ein langes, aufs peinlichste getrocknetes Glasrohr eingelegt, und zwar in solcher Reihenfolge, daß die gegen Fluor voraussichtlich unedelsten Elemente an das Ende und die edelsten an den Anfang des Rohres zu liegen kamen.

Das noch mit dem Kühler versehene Platinrohr, in dem das Fluorid dargestellt und verdichtet worden war, wurde zunächst auf -80° abgekühlt und durch einen langsam, reinen und trocknen Stickstoffstrom von dem darin zurückgebliebenen elementaren Fluor gereinigt; ohne den Gasstrom zu unterbrechen, wurde dann das Glasrohr mit den Elementen angesetzt und nun die Kältemischung aus dem Kühler entfernt. Infolge der Erwärmung des Platinrohres, welche durch Eingießen warmen Wassers in den Kühler noch gefördert wurde (allmählich bis auf 40°), verdampfte das Fluorid und strich zusammen mit dem Stickstoff über die Elementstückchen.

Mit verhältnismäßig kleinen Fluoridmengen ließen sich so die folgenden Erfahrungen sammeln.

Gold, Platin, Kupfer und Silber behielten in der Kälte ihren Metallglanz, verfärbten sich aber beim Erhitzen und überzogen sich, wie die meisten der folgenden Elemente mit einer schwarzen Schicht. Letztere bestand aus einem niederen Osmiumfluorid — wir nennen es einfach »Osmiumfluorür« —, enthielt in einzelnen Fällen aber daneben wohl auch etwas Osmium; sie gab mit Wasser eine violettröt gefärbte, flußsäurehaltige Lösung, die ihre Färbung einer kolloidal verteilten Osmiumverbindung verdankte. Gold und Platin zeigten sich nach Entfernung des Überzuges nicht angegriffen, wohl aber das Silber, bei dem sich auch die Bildung von Fluorsilber nachweisen ließ. Beim Kupfer und einigen anderen der folgenden Elemente war der Nachweis der Bildung eines Fluorids, der aber kaum bezweifelt werden kann, mit Sicherheit nicht möglich; er war erschwert durch die Unlöslichkeit der gebildeten Fluoride in Wasser und ihre äußerst geringe Menge.

Zink, Quecksilber, Chrom und Aluminium bedeckten sich schon in der Kälte mit grauem, allmählich schwarz werdendem »Osmiumfluorür«.

In gleicher Weise, aber noch stärker wurden Nickel, Zinn, Eisen, Mangan und Magnesium angegriffen. Bei Nickel und Zinn konnten auch wieder die Fluorverbindungen im wäßrigen Auszug festgestellt werden.

Noch intensiver machte sich die Reaktion bei Blei und Silicium bemerkbar; in kürzester Frist bedeckte sich das Blei mit einer dicken schwarzen Kruste.

Zu den gegen Osmiumfluorid-Dämpfen empfindlichsten Substanzen gehören Antimon, Arsen und gelber Phosphor, welche flüchtige Fluoride geben, die mit aller Deutlichkeit nachgewiesen werden

konnten und nicht bloß auf den genannten Elementen, sondern auch in deren Umgebung eine Ausscheidung von »Osmiumfluorür« veranlaßten. Roter Phosphor reagierte in ähnlicher Weise erst beim Erwärmen. Eine Einwirkung des Fluorids auf Kohlenstoff und Jod konnte nicht festgestellt werden.

Organische Substanzen werden überaus heftig angegriffen, z. B. wurde Papier augenblicklich geschwärzt und Paraffinöl einmal sogar unter Feuererscheinung verbrannt.

In Wasser löst sich das Fluorid farblos; es wird dabei aber mehr oder weniger stark hydrolysiert; die Lösung riecht nicht mehr nach Osmiumoctafluorid, sondern nach Osmiumtetroxyd.

In Natronlauge löst es sich mit der gelbroten Farbe, die für die Salze der Überosmiumsäure charakteristisch ist.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird es ohne Färbung aufgenommen; doch riecht auch eine solche Lösung nach Osmiumtetroxyd.

Mit Alkalifluoriden verbindet sich das Octafluorid außerordentlich leicht zu salzartigen Verbindungen, die sich mit Natronlauge unter Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff zersetzen (s. d. Einleitung). Bei der Fluorierung des Osmiums hat man deshalb darauf zu achten, daß aus den Natriumfluorid-Röhren des Fluorapparates kein Natriumfluorid in das Rohr mit dem zu fluorierenden Metall gelangen kann. Auch alles dasjenige Alkali, welches das aus Osmiumdioxyd hergestellte Osmium enthält, bleibt nach der Fluorierung als solches weiß gefärbtes Salz im Platinenschiffchen zurück.

Von Interesse ist es, daß sich die Doppelverbindungen des Octafluorids mit Alkalifluorid durch Alkohol bzw. Hydrazinhydrat wesentlich schwerer reduzieren lassen, als das Octafluorid selbst.

Temperaturbeständigkeit. Um hierüber einiges zu erfahren, stellten wir folgenden Versuch an:

Über das Platinrohr, in welchem sich das frisch bereitete Osmiumoctafluorid fand, schoben wir einen gewöhnlichen Liebigschen Kühlermantel, durch den wir warmes Wasser von ca. 55° zirkulieren ließen, nachdem wir zuvor an das weitere Platinrohr ein engeres angedichtet hatten, das nun in einem Aluminiumblock sprungweise auf immer höhere Temperatur erhitzt wurde. Von Zeit zu Zeit führten wir die Fluoriddämpfe mit Hilfe eines Stickstoffstroms, der in das weitere Rohr eintrat, durch das dünnere Rohr ins Freie und beobachteten deren Färbung vor einem weißen Schirm beim Austritt. Der erst rein weiß austretende Dampf war bei 225° zum ersten Mal vorübergehend grau gefärbt, als die ersten Gasnebel bei dieser Temperatur das Rohr verließen; die Färbung ging aber im nächsten Moment schon wieder in weiß über. Dieselbe Erscheinung beobachteten wir mehrfach bis 400°; von da ab blieb die Farbe des Dampfes dauernd grau und wurde bei ca. 460° grauschwarz.

Wir schließen aus diesen Versuchen, daß das Osmiumoctafluorid im Platinrohr schon von etwa 225° ab in merkbarem Maße langsam zu zerfallen beginnt, daß die Zerfallsgeschwindigkeit aber erst oberhalb 400° groß genug wird, um schon beim einfachen Passieren unseres geheizten Rohres eine deutlich sichtbare Graufärbung des Dampfes herbeizuführen. Die erstaftretende Färbung ist wahrscheinlich durch nichts anderes als Osmiumhexafluorid-Dampf veranlaßt, der durch feuchte Luft zu Osmiumtetroxyd, schwarzem Osmiumdioxyd und Flußsäure zersetzt wird.

Osmium-hexafluorid (OsF_6).

Wie oben angeführt wurde, entsteht das Osmiumhexafluorid neben dem Osmiumoctafluorid in anscheinend größerer Menge, wenn der Fluorstrom ein schwächerer ist; es ist aber zunächst immer verunreinigt mit Osmiumtetroxyd und Osmiumdioxyd.

Die vollkommene Trennung von diesen Nebenprodukten ist uns in folgender Weise geglückt:

Etwa 2 g Osmium aus Osmiumtetroxyd wurden in der zuvor beschriebenen Apparatur bei 250° derart fluoriert, daß das Fluor in einem schon öfter gebrauchten Apparat mit 3—4 Amp. erzeugt wurde; alsdann wurde das Osmiumoctafluorid in der früher geschilderten Weise abdestilliert und die Vorlage gewechselt. Um auch die letzten Reste dieses Fluorids und das Osmiumtetroxyd aus dem Rohr zu entfernen, wurde nun der weitere Teil des Rohres in seiner ganzen Länge mittels eines Aluminiumblock-Ofens 1—2 Stunden lang auf 50° erwärmt, während der Druck in seinem Innern auf etwa 20 mm Hg gehalten wurde. Das Osmiumtetroxyd und Osmiumoctafluorid destillierten hierbei in die Vorlage; allmählich setzte sich in deren oberem Teil aber auch ein wenig hellgrünes Sublimat an; dieses war nichts anderes als das Osmiumhexafluorid, dessen Hauptmasse im Platinrohr selbst dicht hinter dem Ofen an der Stelle blieb, wo das weitere Rohr in das engere überging. Nachdem dann das Rohr erkaltet und das Platinschiffchen, sowie alles, was sich bei leichtem Klopfen von den Wänden loslösen ließ, aus dem Rohr entfernt war, konnte das Osmiumhexafluorid mit Hilfe eines starken Platindrahtes in Form eines aus kleinen, fest verwachsenen Krystallchen bestehenden hellgrünen Pfropfens aus dem Rohr herausgestoßen und in einem untergehaltenen Gefäß aufgefangen werden.

Das geschilderte Verfahren ist zwar etwas umständlich, aber unsere Versuche, das Hexafluorid bei höherer Temperatur herauszudestillieren, sind mißglückt; sie lieferten dunkel gefärbte Präparate; die gläserne Vorlage wurde zu stark angegrissen und die Siegellackdichtungen schmolzen.

Verzichtet man auf die Reinheit des Präparates, so kann man das im Rohr verbliebene Hexafluorid nach Entfernung des Octafluorids auch einfach durch vorsichtiges Ausschmelzen aus dem Rohr heraus-

bringen; es ist dann aber stets sehr dunkel gefärbt und enthält unter Umständen nicht viel mehr als 50% Hexafluorid, der Rest besteht sehr wahrscheinlich nur aus Osmiumtetroxyd und Osmiumdioxyd.

Unser reinstes Material verwandten wir für die Analyse, zur Bestimmung der Oxydationsstufe des darin enthaltenen Osmiums und zu Versuchen über den Schmelzpunkt.

Wir fanden den Schmelzpunkt oberhalb 50° und unterhalb 120° liegend; eine genauere Bestimmung des beginnenden Schmelzens erwies sich als unmöglich, da sich das Schmelzrörchen beim Erwärmen schon etwa unterhalb 50° schwarz färbte.

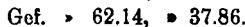
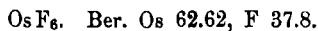
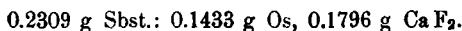
Auch die Bestimmung des Siedepunktes bzw. Dampfdruckes des Osmiumhexafluorids, welche in ähnlicher Weise wie beim Osmiumoctafluorid ausgeführt werden sollte, stieß auf erhebliche Schwierigkeiten. Paraffinöl ließ sich als Badflüssigkeit nicht verwenden, da es sich infolge des Ausscheidens von kohligen Massen alsbald schwarz färbte und beim Erscheinen des reinen Dampfes eine außerordentlich heftige Reaktion gab; vor allem aber verstopfte sich das Capillarrörchen sehr schnell mit den Zersetzungprodukten des Hexafluorids, so daß im Innern des kleinen Gefäßes ein weit höherer Druck herrschten mußte, als derjenige war, den wir am Manometer abblasen. Die letztere Erscheinung war auch bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure nicht ganz zu vermeiden; außerdem zeigte der Osmiumhexafluorid-Dampf in dieser Säure eine ganz ähnliche Erscheinung, wie man sie beim Austreten von Siliciumtetrafluorid in Wasser beobachtet. Wie das Siliciumtetrafluorid in Wasser einen weißen Schlauch von Kieselsäure bildet, der von jeder neuen Gasblase weiter gestreckt wird, bis er schließlich abreißt oder von den Blasen durchbrochen wird, so bildet auch das Osmiumhexafluorid einen braunschwarzen Schlauch von Osmiumdioxyd; es wird durch die konzentrierte Schwefelsäure unter Abspaltung von Osmiumtetroxyd und Flußsäure und Ausscheidung von Osmiumdioxyd zersetzt. Unter diesen Umständen mußten wir uns damit begnügen, wenigstens den Siedepunkt des Fluorids ungefähr zu ermitteln. Er liegt verschiedenen unserer Versuche zufolge bei atmosphärischem Druck zwischen 202° und 205°.

Sonstiges Verhalten. Ebenso wie durch Schwefelsäure wird das Osmiumhexafluorid auch durch Wasser zersetzt; es bilden sich schwarzes Osmiumdioxyd, das sich ausscheidet und Osmiumtetroxyd neben Flußsäure, die sich lösen. Der Dampf des Osmiumhexafluorids wird an feuchter Luft deshalb grau und färbt (im Gegensatz zu demjenigen des Osmiumoctafluorids) alle Gegenstände, die nicht voll-

kommen trocken sind, insbesondere die Haut, sofort und sehr dauerhaft schwarz.

Beim Eintragen des festen Fluorids in einen Überschuß von kalter konzentrierter Schwefelsäure bekommt man eine Lösung von dunkel violettröter Farbe, deren Färbung durch die disperse Verteilung des Osmiumdioxyds veranlaßt ist. In Natronlauge löst sich das Fluorid mit gelbroter Farbe, ähnlich derjenigen, die man an Natriumhexachloroosmiat-Lösungen beobachtet.

Die Analyse wurde wie diejenige des Osmiumoctafluorids durchgeführt.



Wertigkeitsstufe. 38 ccm der alkalischen Fluoridlösung entsprechend 0.0417 g obigen Fluorids verbrauchten bei der Oxydation nach Zugabe von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure 25.8 ccm n_{100} -Permanganat. Eine gleiche Menge Schwefelsäure in derselben Verdünnung verbrauchten 0.5 ccm Permanganat. Es blieben somit als wirklicher Verbrauch 25.3 ccm n_{100} -Permanganat.

Nach Zugabe von Jodkalium-Lösung im Überschuß wurde mit n_{100} -Thiosulfat-Lösung zurücktitriert. Verbraucht wurden 50.61 ccm; davon gehen wieder ab obige 0.5 ccm und es bleiben 50.11 ccm. Hieraus findet man $50.11 : 25.3 = 1.98$ Wertigkeiten über die Vierwertigkeit hinaus, d. h. das Osmium ist im Osmiumhexafluorid sechswertig.

Fast genau dasselbe Wertigkeitsverhältnis zeigte auch das zweite Präparat (nach $43.8 \text{ n}_{100} \text{ KMnO}_4$; $86.6 \text{ n}_{100} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Dampfdruck des Osmiumtetroxyds (OsO_4).

Da die Kenntnis von dem Dampfdruck des Osmiumtetroxyds für uns bei der Reindarstellung des Osmiumhexafluorids von einer gewissen Bedeutung war, und dieser bis dahin anscheinend noch nicht genauer bestimmt worden ist, haben wir in der oben beschriebenen Apparatur, die wir für die Bestimmung des Dampfdruckes beim Osmiumoctafluorid verwendet hatten, auch den Dampfdruck des Osmiumtetroxyds bestimmt und hierbei nachstehende Werte erhalten:

95°	275 mm Hg;	115°	182 mm Hg.
125°	640.4	>	185° 779

Es ergibt sich aus diesen Daten als Siedetemperatur des Osmiumtetroxyds unter atmosphärischem Druck 130° .

Den Schmelzpunkt des Osmiumtetroxyds fanden wir zu 45° .

Osmium-tetrafluorid (OsF_4).

Man erhält es neben den anderen beiden Fluoriden und gemischt mit Osmium stets bei unvollständiger Fluorierung des Metalls.

Zur Darstellung eignet sich deshalb ebenso gut das weniger reaktionsfähige Metall, welches man durch Reduktion von Osmiumdioxyd bei Rotglut erhält, indem man dieses bei etwa 280° fluoriert, als auch das sehr reaktionsfähige, welches bei der Reduktion von Osmiumdioxyd bei höchstens 250° entsteht, indem man diesem während der Fluorierung nicht mehr Wärme zuführt, als zur Aufrechterhaltung der Reduktion eben erforderlich ist.

Die Anordnung der Apparatur bleibt dieselbe wie bei der Darstellung des Octafluorids; man fluoriert mit einem Strom von 3—4 Amp. zunächst ohne Wärmezufuhr von außen. Es tritt eine geringe Selbst erwärmung ein, die aber nicht ausreicht, um die Reaktion in Gang zu halten. Sobald sich das Rohr kalt anfühlt, wird es deshalb durch Fächeln mit der Gasflamme wieder erwärmt und zwar auf ca. 300° , und dies wiederholt man so lange, bis das Rohr an der vom Osmiumschiffchen eingenommenen Stelle nach dem Erwärmen ungefähr ebenso schnell erkaltet, wie in seinen übrigen Teilen. Da die Gewinnung der flüchtigen Fluoride ihrer geringen Menge wegen nicht verloren, treibt man diese bei etwa 100° vermittels eines Stickstoffstromes in die Vorlage und hält den Druck im Rohr gleichzeitig möglichst niedrig. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde findet man als Rückstand im Schiffchen ein schwarzbraunes Pulver, das sich in Wasser zum größeren Teil löst.

Das Unlösliche ist unverändertes Osmium mit etwas Osmiumdioxyd, das Lösliche Osmiumtetrafluorid; die Lösung reagiert sauer und enthält, wohl infolge einer teilweisen hydrolytischen Spaltung des Tetrafluorids, etwas mehr Fluor, als dem Verhältnis $\text{Os} : \text{F} = 1 : 4$ entspricht¹⁾.

Analyse. Die Lösungen des Osmiumtetrafluorids wurden erst mit $\text{n}/_{100}\text{-KMnO}_4$ oxydiert und dann nach Zugabe von Jodkali mit $\text{n}/_{100}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitriert. Es wurden hierbei stets fast dieselben Mengen beider Lösungen verbraucht; z. B. $105.7\text{ n}/_{100}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach $104.9\text{ n}/_{100}\text{-KMnO}_4$ und die Vierwertigkeit des gelösten Osmiums war damit erwiesen; aber die gewichtsanalytische Bestimmung von Osmium und Fluor neben einander führte in zwei Fällen zu recht verschiedenem Ergebnis; in einer Lösung fanden wir das Verhältnis $\text{Os} : \text{F} = 1 : 4.1$; in einer anderen aber $1 : 5.9$. Da wir feststellten, daß das im letzten Fall verwandte Ausgangsmaterial Alkali enthalten hatte,

¹⁾ Osmiumdioxyd, frisch gefällt, löst sich in Flußsäure nicht wieder auf; es ist darum nicht unwahrscheinlich, daß die hydrolytische Spaltung des reinen Tetrafluorids mit der Zeit eine nahezu vollständige wird.

war die höhere zweite Zahl für Fluor mindestens zum Teil durch die Gegenwart von Alkalifluorid neben Osmiumfluorid bedingt.

Wenn hiernach ernste Zweifel darüber, daß in den Rückständen, die bei unvollständigem Fluorieren von Osmium hinterbleiben, Osmium-tetrafluorid enthalten ist, auch kaum angebracht sind, so zeigen unsere Analysen doch eine erhebliche Unsicherheit bezüglich des Umfangs der Hydrolyse dieses Fluorids bei der Behandlung mit Wasser, die bei einer weiteren Bearbeitung des Gegenstandes berücksichtigt werden muß.

Zusammenfassung.

Das Osmium setzt sich mit elementarem Fluor zu den 3 Fluoriden Osmium-octafluorid Os F_8 , Osmium-hexafluorid Os F_6 und Osmium-tetrafluorid Os F_4 um.

Das Osmium-octafluorid entsteht bei Verwendung eines entsprechend reaktionsfähigen Osmiumpräparates in gutem Fluorstrom und bei etwa 250° als Hauptprodukt, das Osmium-hexafluorid als Nebenprodukt. Das Osmium-tetrafluorid behält man neben unverändertem Osmium im Rückstand immer dann, wenn die Fluorierung eine unvollständige bleibt, sei es, daß das Metall weniger reaktionsfähig gewählt wird, sei es, daß die Temperatur eine niedrigere ist.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der 3 Fluoride wurden nach Möglichkeit ermittelt, desgleichen auch Dampfdruck und Schmelzpunkt von Osmiumtetroxyd, dessen Gegenwart die Reindarstellung des Hexafluorids empfindlich stört. Ein analytisches Verfahren zur Bestimmung von Osmium neben Fluor wird mitgeteilt, sowie ein oxydimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Wertigkeit des Osmiums in seinen Fluoriden.

111. Siegfried Hilpert: Notiz über die Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung mit feuchtem Sauerstoff.

[Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium der Tech. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. Februar 1913.)

Daß die Anwesenheit von Wasserdampf Verbrennungsvorgänge beschleunigt, ist seit langem bekannt. Für analytische Zwecke scheint man jedoch von dieser Erscheinung, wohl mit Absicht, keinen Gebrauch gemacht zu haben; ich möchte daher kurz von einigen Fällen berichten, in denen sich die Befeuchtung des zur Verbrennung dienenden Sauerstoffs als vorteilhaft erwiesen hat. Die ersten Erfahrungen machte ich bei einer Arbeit, die ich gemeinsam mit Hrn. Paunescu über die Mangan- und Magnesium-carbide ausgeführt habe. Namentlich bei Produkten mit hohem Kohlenstoffgehalt verbrannte in trockenem Sauerstoff nur ein kleiner Teil desselben, selbst wenn längere Zeit