

57. Beschreibung der Braunbier-Brauerey im Königreiche Baiern. Aus dem Nachlasse Benno Scharls. In Form der Originalausgabe neu herausgegeben von der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin. 1913.

Von Hrn. F. Reitzenstein:

58. Humoristisches (Opern, Operetten, Theaterstücke von F. Reitzenstein).
59. Bierzeitungen.

Von Hrn. M. Speter:

60. Brief von Sir William Ramsay vom 18. Oktober 1913 betr. die Frage der Transmutation von Elementen.

Der Vorsitzende bringt den Spendern den herzlichsten Dank der Gesellschaft zum Ausdruck.

In der Sitzung wurde von Hrn. G. Schröter folgender Vortrag gehalten:

G. Schröter: Umwandlungen des Acetylens.

Der Vorsitzende:
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Mitteilungen.

75. Otto Ruff und Hans Rathsburg: Über das Osmiumdioxyd¹⁾.

(Eingegangen am 1. Februar 1917).

Das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit war die Reindarstellung von Osmiumdioxyd und dessen Reduktion zu metallischem Osmium unter solchen Bedingungen, daß die Ermittlung der Beziehung OsO_3 zu Os eine zuverlässige Neubestimmung des Atomgewichts des Osmiums ermöglichte. Die Einfachheit der auszuführenden Operationen ließ die Absicht um so mehr begreifen, als die bisherigen Bestimmungen ziemlich verschiedene Werte für das Atomgewicht des Osmiums ergeben hatten. Die eigentümlichen, in der Natur des Osmiumdioxyds und Osmiums begründeten Schwierigkeiten, welchen wir bei dem Versuch einer Ver-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation: Hans Rathsburg, Danzig 1915. Die Arbeit war bereits 1914 abgeschlossen; ihre Fertigstellung für den Druck ist durch den Krieg verzögert worden.

wirklichkeit unserer Idee begegnet sind, haben uns veranlaßt, auf die geplante Atomgewichtsbestimmung zunächst zu verzichten und die Arbeit, welche uns ein reichhaltiges Versuchsmaterial gebracht hat, gänzlich dem Studium des nur dürlig bekannten Osmiumdioxyds zu widmen. Wir haben uns hierbei besonders um die Darstellung eines reinen Oxyds, die Kennzeichnung seiner verschiedenen Formen und die Feststellung der Eigenschaften dieser bemüht, wobei wir unsere Aufmerksamkeit vor allem der Temperaturbeständigkeit des Oxyds zugewandt und die Gründe für dessen gelegentliche explosionsartige Zersetzung klargestellt haben¹⁾.

Die Darstellung von Osmiumdioxyd ist auf dreierlei Wegen möglich: Durch Reduzieren von Kaliumosmiat- oder Osmiumtetroxydlösungen, durch Zersetzen von Hexahalogenosmeatlösung mit Alkali und durch Erhitzen von feinstzerteiltem Osmium in Osmiumtetroxyddampf. In den beiden ersten Fällen ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß Osmiumdioxyd ungemein leicht kolloidale Lösungen von erheblicher Beständigkeit und reversibler Art bildet, wenn die Mutterlösung schwach sauer oder alkalisch oder frei von Elektrolyten ist. Das kolloidale Oxyd flockt nur aus einer praktisch neutralen, eine gewisse Mindestmenge eines neutralen Elektrolyten enthaltenden Lösung vollständig aus.

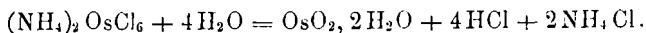
Erstes Verfahren: Die Reduktion von Kaliumosmiat- oder Osmiumtetroxydlösungen, welche am besten durch Alkohol bewerkstelligt wird, liefert ein sehr feinzerteiltes Osmiumdioxydhydrat, welches stets Reste des Reduktionsmittels oder seiner Zersetzungprodukte, und im Falle des Alkaliosmiats auch des in der Lösung enthaltenen Alkalisalzes hartnäckig festhält. Durch den Gehalt an kohlen- und wasserstoffhaltiger Substanz, welcher sich auch durch Erhitzen nicht entfernen läßt, ohne daß ein Teil des Oxyds zu Metall reduziert wird, wird das Dioxyd nach dem Trocknen unter Luftabschluß pyrophor²⁾, und zwar mehr oder minder stark, je nach seiner Vorgeschichte. Ein junges, bei niedriger Temperatur hergestelltes und bei etwa 80° getrocknetes Oxyd fängt Feuer, sobald es an die Luft kommt, oder zersetzt sich mit Explosion und unter Aufglühen bei stärkerem Erhitzen unter Luftabschluß; ein älteres oder längere Zeit auf dem Wasserbad erhitztes Oxyd, das dann aber auch schon mehr oder weniger viel Metall enthält, wird sich unter Luftabschluß unter Umständen bis auf 300° er-

¹⁾ Die Arbeit bringt in dieser Beziehung eine Ergänzung der älteren Erfahrungen, vor allem von Paal und Amberger (B. 40, 1878 [1907]) und von Ruff und Bornemann (Z. a. Ch. 65, 429 ff. [1910]).

²⁾ »Pyrophor«, d. h. es zersetzt sich unter mehr oder minder starker Erwärmung bzw. Feuererscheinung entweder freiwillig, sobald es an die Luft gebracht wird, oder bei gelindem Erhitzen.

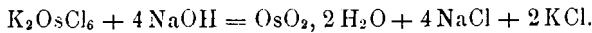
hitzen lassen, ohne daß ein Zersprühen eintritt. Die Produkte der Selbstzersetzung sind Osmium, Osmiumtetroxyd, Wasserdampf und Kohlendioxyd, neben mehr oder weniger viel wasserfreiem Osmiumdioxyd.

Auch das zweite Verfahren der Darstellung von Osmiumdioxyd, das Zersetzen von Hexahalogenosmeat, liefert bei Verwendung von Ammoniumhexachloroosmeat kein reines, sondern ein pyrophores Dioxyd. Das Salz läßt sich durch einfaches Erhitzen seiner verdünnten Lösung auf dem Wasserbad hydrolytisch zerlegen nach der Gleichung:

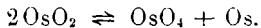


Von dem Oxyd werden aber geringe Mengen Ammoniak bzw. Ammoniumchlorid adsorbiert, welche während des Trocknens dessen teilweise Reduktion zu Metall, meist unter Versprühen, veranlassen.

Ein von reduzierenden Verunreinigungen freies und darum nicht mehr pyrophores Oxyd erhält man nach diesem Verfahren bei Verwendung von Kaliumhexachloroosmeat, K_2OsCl_6 , nach der Gleichung:



Die Zusammensetzung dieses Oxyds entspricht ziemlich genau der Formel $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Durch vorsichtiges Erhitzen unter Ausschluß von Luft läßt sich aus ihm 1 Mol. Wasser, bis zum Monohydrat $\text{OsO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entfernen; bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt wasserfreies Dioxyd, OsO_2 . In dem wasserfreien Oxyd läßt sich noch etwa 1% Alkali nachweisen, welches durch Auswaschen kaum zu entfernen ist. Das Dioxyd ist ein blauschwarzes Pulver, welches beim Erhitzen in einer sauerstofffreien Atmosphäre immer dichter wird und dabei seine Farbe von blauschwarz nach schwarzbraun ändert. Beim Erhitzen über 460° macht sich ein Zerfall des Dioxyds in Osmiumtetroxyd und metallisches Osmium in steigendem Maße bemerkbar, entsprechend der Gleichung:



Ähnliche Fälle von Oxydzerfall finden sich auch bei anderen Platinmetallen. Der Zerfall kann in Osmiumtetroxyd-Dampf bis 640° und wohl auch noch weiter zurückgehalten werden. Das erst dunkelbraune Oxyd ohne sichtbare krystalline Beschaffenheit wird bei so starkem Erhitzen rein braun und krystallin, und seine Dichte steigt bis auf 7.91. Die Verdichtung hat eine beträchtliche Verringerung der Reaktionsfähigkeit zur Folge.

Das dritte Verfahren zur Darstellung von Osmiumdioxyd, d. h. das Erhitzen von fein zerteiltem Osmium in Osmiumtetroxyd-Dampf, führt direkt zur Bildung von braunem, unter Umständen ziemlich grob krystallinem Osmiumdioxyd. Die Reaktion läßt sich aber nur dann

bis zum Ende durchführen, wenn ein hinreichend fein zerteiltes, nicht verglütes und nicht versprühtes Metall Verwendung findet, und wenn man die Temperatur bis zur Grenze der Beständigkeit des Dioxyds steigert. Ein kleiner Teil des Dioxyds wird dabei (wahrscheinlich in Form von Osmiumtrioxyd, welches in reinem Zustand unbekannt ist) mit den Tetroxyd-Dämpfen weggeführt, an kühleren Stellen aber wieder als kupferfarbenes Sublimat abgesetzt.

Das Oxyd ist im übrigen mit dem zuletzt beschriebenen des zweiten Verfahrens identisch.

Die mit dem dritten Verfahren gebotene Möglichkeit einer Umwandlung von Osmium in Osmiumdioxyd gestattet nun auch die Herstellung von reinem, alkalifreiem Osmiumdioxyd. Die Darstellung des dafür nötigen, vollkommen reinen und hinreichend fein zerteilten Osmiums ist eher möglich, als diejenige von ebensolchem Osmiumdioxyd, und zwar entweder durch vorsichtige Reduktion von Osmiumdioxyd, welches aus Osmiumtetroxyd und Alkohol bereitet worden ist, unter Nutzung der in dieser Arbeit mitgeteilten Erfahrungen, oder durch Reduktion von Ammoniumhexachloroosmate, $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$, im Wasserstoffstrom nach Willstätter und Sonnenfeld¹⁾ bei einer so niederen Temperatur, daß die völlige Entfernung des Ammoniumchlorids eben noch möglich ist.

Je nach der Geschichte seiner Entstehung und nach seinem Zerstellungsgrad zeigt das Osmiumdioxyd, ähnlich dem roten Phosphor z. B., ein überaus verschiedenartiges Verhalten in physikalischer und chemischer Beziehung. Bei niederer Temperatur erscheint es als Dihydrat von kolloider Beschaffenheit und bildet getrocknet schwarze, hornartig kompakte Massen; die kolloide Beschaffenheit geht mit der Zeit, rascher beim Erhitzen verloren, und das Oxyd bildet dann ein blauschwarzes Pulver. Bei stärkerem Erhitzen verliert das Dihydrat zunächst sein Wasser, dann verliert die schwarze Farbe des Oxyds an Tiefe, wird braunschwarz und endlich rein braun; das Oxyd wird gleichzeitig dichter und krystallin, und zwar gehören die Krystalle dem regulären System an. In seiner dichtesten Form, aus Osmium und Osmiumtetroxyd erhalten, kommt dem Dioxyd sogar eine kupferrotbraune Farbe zu. Daß die Ursache für die Farbenänderung, wenigstens der braunen Formen, vor allem in dem Grad der Zerteilung des Oxyds, bzw. der Änderung der Oberfläche zu suchen ist, beweist der Umstand, daß die Farbe des kupferrotbraunen Oxyds beim Zerreiben allmählich dunkelbraun wird.

Während das sehr fein zerteilte Oxyd sich an der Luft ungemein leicht zu Osmiumtetroxyd oxydiert und dieses stark absorbiert, ist das

¹⁾ B. 46, 2952 [1913].

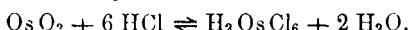
grobkristalline luftbeständig und zeigt keine derartige Absorption mehr.

Das feinzerteilte Oxyd reagiert mit Wasserstoff unter Aufglühen ohne Wärmezufuhr, und das daraus darstellbare feinzerteilte Osmium zeigt eine hervorragende Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff, welcher unter dem katalytischen Einfluß des Osmiums sofort zu Wasser verbrennt, wenn das Metall an die Luft kommt. Das braune Dioxyd muß in Wasserstoff schon bis zum Glühen erhitzt werden, damit es zu Osmium reduziert wird; das daraus gewinnbare Metall zeigt für Wasserstoff kein wesentliches Absorptionsvermögen mehr.

Wie von Wasserstoff wird das feinzerteilte Dioxyd auch von Kohlenoxyd leicht reduziert, und zwar ohne die Bildung eines gelben Sublimats, von dem Moraht und Wischin¹⁾ bei dieser Reaktion berichtet haben.

Ebenso reduziert auch Schwefelwasserstoff das feinzerteilte Dioxyd außerordentlich leicht; bei Verwendung von Schwefeldioxyd oder Alkoholdämpfen tritt dessen Reduktion erst bei stärkerem Erhitzen ein.

Das feinzerteilte Dioxydhydrat gibt mit rauchender Salzsäure eine braune Lösung, wohl entsprechend der umkehrbaren Reaktion:



Auch wird das feinzerteilte Dioxyd von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure zu Tetroxyd oxydiert.

Das dichtere Dioxyd, welches bei etwa 400—640° dargestellt worden ist, ist gegenüber Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure recht beständig.

Natronlauge verändert das Dioxyd sichtbarlich in keiner Form, solange die Luft ferngehalten wird; bei Gegenwart von Luft bildet nur das feinzerteilte Oxyd Osmiat, welches die Lösung violett färbt.

Experimentelles²⁾.

A. Kolloidale Osmiumdioxydlösungen³⁾.

Man erhält solche Lösungen stets, wenn Osmiumdioxydhydrat in sehr schwach alkalischer oder saurer elektrolytarmer oder neutraler elektrolytfreier Lösung dargestellt wird; also z. B.

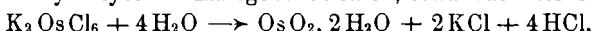
¹⁾ Z. a. Ch. 3, 153 [1893].

²⁾ Einzelheiten hinsichtlich der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, seiner Untersuchung, insbesondere auf Ruthenium, und der analytischen Verfahren enthält die Dissertation von Hans Rathsburg, Danzig 1915.

³⁾ S. a. Gutbier und Hofmeier (Osmiumdioxyd-haltiges Osmiumsol aus Kaliumosmiat und Hydrazinhydrat mit Zusatz von Gummi arabicum), J. pr. [2] 71, 452 [1905]; Paal und Amberger, B. 40, 1378 [1907].

bei der Reduktion von schwach alkalischen, sauren oder auch reinen Osmiumtetroxydlösungen mit Alkohol¹⁾; bei der Reduktion von Alkaliosmiate mit Alkohol, etwa entsprechend der Gleichung:

$K_2OsO_4 + 3H_2O + C_2H_5.OH \rightarrow OsO_2, 2H_2O + 2KOH + C_2H_4O$,
und bei der Hydrolyse von Halogenoosmeaten, etwa nach der Gleichung:



wenn die Ausgangslösungen hinreichend verdünnt sind und das entstehende Alkali oder die gebildete Säure nicht neutralisiert werden.

Aus der kolloidalen Lösung läßt sich das Osmiumdioxyd durch ausreichende Zugabe eines Elektrolyten vollständig ausflocken, wenn die Lösung neutral ist oder gemacht wird.

Frisch ausgeflocktes Osmiumdioxydhydrat geht kolloidal wieder in Lösung, wenn es durch Waschen mit Wasser oder Alkohol von seinem Elektrolytgehalt befreit oder mit sehr verdünnter Salzsäure oder Ammoniak bzw. Alkalien behandelt wird. Das Ausflocken und Wiederlösen kann des öfteren wiederholt werden.

Ein mit stärkerer Salzsäure behandeltes, darin nur wenig lösliches Oxydhydrat geht nach dem Abgießen der Salzsäure beim Waschen mit Wasser kolloidal in Lösung. Die Salzsäure wirkt hier als Peptisierungsmittel wie beim Zinndioxyd²⁾.

Konzentriertere kolloide Lösungen von Osmiumdioxyd sind im auffallenden Licht schwarz; im durchfallenden Licht haben sie eine blaue Farbe.

Schwellenwert: Eine Bestimmung des Schwellenwertes für die Fällung durch Elektrolyte aus neutraler Lösung ergab, entsprechend der nachstehenden Tabelle, daß von dem Alkalichlorid mit größerem Molekulargewicht, in diesem Fall dem Kaliumchlorid, zur Koagulation kleinere Mengen gebraucht werden, als von solchen mit kleinerem Molekulargewicht, dem Lithiumchlorid. Die Tabelle gibt die bis zum Eintritt der Fällung verbrauchten Kubikzentimeter Lö-

¹⁾ Die Leichtigkeit, mit der Osmiumtetroxyd bei Verwendung immer gleicher molekularer Konzentration von KCl, NaCl, K_2SO_4 , KOH, HCl, NH_4Cl , HNO_3 durch Alkohol reduziert und schließlich ausgeflockt wird, nimmt in der obigen Reihenfolge derart ab, daß z. B. aus einer etwa $n/4$ 20% Alkohol enthaltenden Lösung von HCl und NH_4Cl die Reduktion des Tetroxyds nicht mehr in der Lösung selbst, sondern nur noch im Dampfraum und in einer $n/4$ - HNO_3 -Lösung überhaupt nicht mehr statt hat. In Gegenwart von Ammoniak wird nur ein Teil des gebildeten Osmiumdioxyds ausgeflockt, der Rest bildet eine gelbbraune, nach Äthylamin riechende Lösung. Neben der Konzentration der Ionen spielt also auch deren Natur eine wesentliche Rolle.

²⁾ W. Mecklenburg, Z. a. Ch. 84, 121 [1913].

sung. Die durch Auswaschen eines elektrolythaltigen Dioxyds bereitete ziemlich grobdisperse Lösung enthielt 0.0015 g pro ccm.

OsO ₂ - Hydrosol ccm	Verdünnt durch H ₂ O ccm	Verbrauch an ccm		Gesamt- volumen	
		n/10-KCl	n/10-LiCl		
2.5	—	0.10	—	2.60	
2.5	2.5	0.45	—	5.45	
2.5	5.0	0.75	—	8.25	
2.5	7.5	1.20	—	11.20	
<hr/>		<hr/>		<hr/>	
2.5	—	—	0.85	3.35	
2.5	2.5	—	2.35	7.35	
2.5	5.0	—	4.15	11.65	

Qualitativ wurde festgestellt, daß ebenso wie Lithium- und Kaliumchlorid in einer solchen Lösung auch Natriumsulfat, Ammoniumchlorid, starke Salzsäure, Schwefelsäure, konzentrierteres Natrium- und Kaliumhydroxyd wirken.

Die allmäßliche Koagulation von Solen, welche in Glasgefäßen aufbewahrt werden, findet darum ihre beste Erklärung in der Adsorption von Elektrolyten bezw. Alkalisilicat aus dem Glas.

B. Pyrophores Osmiumdioxyd.

1. Durch Reduktion von Kaliumosmiat: Wird eine Lösung von Kaliumosmiat mit Schwefelsäure oder Salzsäure bei Wasserbadtemperatur genau neutralisiert, so bilden sich Osmiumdioxyd, welches als schwarzer Niederschlag ausgeschieden wird, und Osmiumtetroxyd, welches in Lösung bleibt¹⁾. Um Osmiumtetroxyd-Verluste zu vermeiden, fügt man der Lösung einige Kubikzentimeter Alkohol zu und reduziert dadurch auch dieses zu Osmiumdioxyd. Nach 24-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird der Niederschlag abfiltriert, durch Waschen mit etwas alkoholhaltigem Wasser von Alkali befreit und zum Trocknen noch feucht in Porzellanschiffchen eingefüllt. Die Schiffchen werden in einem Strom von Kohlendioxyd im Laufe von 1 Stunde auf 125° und im Laufe zweier weiterer auf 300° erhitzt²⁾. Bei rascherer Temperatursteigerung oder bei Verwendung von weniger stark gealterten Präparaten mag es geschehen, daß das Oxyd schon bei 50—110° mit lebhaftem Knall verpufft, so daß die Porzellanschiffchen mit ihrem Inhalt aus dem Rohr herausgeschleudert werden.

Die bis 300° erhitzte Substanz ist derart pyrophor, daß sie mit lebhaftem Knall und unter Aufglühen zersprüht, sobald sie an die

¹⁾ Ruff und Bornemann, I. c.

²⁾ Wünscht man kein pyrophores Dioxyd, sondern feinzerteiltes Metall, so mischt man dem Kohlendioxyd von etwa 100° ab 25 % Wasserstoff bei und arbeitet entsprechend den S. 495 unter C. 2. b. angegebenen Bedingungen.

Luft kommt. Treffen die glühenden Teilchen auf eine eichene Tischplatte, so tanzen sie darauf hin und her und sengen die Platte an den aufgetroffenen Stellen an. Gleichzeitig macht sich ein Geruch nach Osmiumtetroxyd bemerkbar. Das versprühte Material von blaugrauer Farbe enthält erhebliche Mengen Metall (z. B. 80 % Os neben 19 % OsO_2) und Spuren Alkalosalz (z. B. 1 % KCl). Das ursprüngliche pyrophore Oxyd enthält einige Prozent organischer Substanz; über deren Natur sind nur Vermutungen möglich; das aus dem Trockenrohr kommende Kohlendioxyd riecht nach Essigsäure.

2. Durch Reduktion von Osmiumtetroxyd: Die Verwendung von Osmiumtetroxyd an Stelle von Kaliumosmat zur Darstellung eines reinen Oxyds erscheint zunächst insofern einwandfreier, als bei ihr eine Verunreinigung des gebildeten Dioxyds durch Alkali ausgeschlossen ist. Man erhält aber wieder ein Oxyd mit pyrophoren Eigenschaften, welche durch einen Gehalt an reduzierenden Stoffen veranlaßt sind.

Die Reduktion von Osmiumtetroxyd für sich allein geht in der Kälte nur langsam vorstatten, einerlei ob man nun Alkohol oder Formaldehyd dazu verwendet; rascher führt sie bei Siedehitze zum Ziel.

Löst man z. B. 20 g Osmiumtetroxyd durch Schütteln in 800 ccm Wasser und 200 ccm Alkohol und läßt in der Kälte stehen, so erstarrt die Flüssigkeit in etwa 24 Stunden zu einer schwarzen Gallerte, welche nach Aldehyd riecht¹⁾ und selbst durch 24-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad nicht in gut-filtrierbare Form zu bringen ist. Erhitzt man dieselbe Lösung bei Luftabschluß im Wasserbad, so erscheint das Dioxyd bei 80—90° in ziemlich grob disperter Form und die Reduktion wird in etwa 1 Stunde vollständig.

Saugt man das in der Kälte gebildete Gel auf einem Pukallschen Filter ab, wäscht es auf diesem zur Entfernung des Lösungsmittels mit Wasser nach und trocknet es auf dem Filter über Schwefelsäure, so erhält man es in Form schwarzer, hornartiger Krusten von hervorragend pyrophorer Beschaffenheit.

In etwas loserer Form, aber kaum weniger pyrophor, wird dies kalt bereitete Oxyd nach 24-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad gewonnen. Die Krusten versprühen beim Trocknen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre schon gegen 80°; wir haben es deshalb erst nach dreiwöchigem Lagern zunächst durch Trocknen über Phosphorpentooxyd im evakuierten Exsiccator während fünf Tagen zur Gewichtskonstanz gebracht, um es analysieren zu können.

Ein so vorbehandeltes Oxyd gibt beim Erhitzen bis auf 900° etwa 7.6 % Wasser ab, welches in ihm zum größeren Teil als solches enthalten ist und nur zum kleineren Teil von organisch gebundenem Wasserstoff herühren

¹⁾ Nach erneuter Zugabe von Alkohol tritt beim Erhitzen der Lösung auch der Geruch nach Essigsäureäthylester auf.

dürfte; außerdem entweichen etwa 9.7 % Osmiumtetroxyd, welches bei dem durch das Erhitzen veranlaßten Zerfall des Dioxyds (s. unten) gebildet wird, und etwa 7.9 % Kohlendioxyd mit einem Kohlenstoffgehalt von 2.16 %.

Der Kohlenstoffgehalt des Oxyds geht bei längerem Lagern allmählich zurück und damit gleichzeitig die pyrophore Beschaffenheit.

Eine Probe, welche etwa 1 Monat nach der Herstellung, d. h. bald nach Beendigung des Trocknungsprozesses 2.2 % Kohlenstoff enthalten hatte, enthielt davon etwa 2 Monate später noch 1.7 %: als diese Probe noch 2½ Monate später unter einem Druck von 164 mm 2½ Stunden lang auf 100° erwärmt worden war, war ihr Kohlenstoffgehalt gar auf 0.5 % gesunken.

Gealterte Präparate oder solche, welche heiß bereitet und dann, nach Zugabe von etwas Ammoniumchloridlösung zur Koagulation, 24 Std. auf dem Wasserbad erhitzt worden sind, können in einer Stickstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre allmählich auch auf höhere Temperatur gebracht werden, ohne zu zersprühen; die damit erreichbare Entfernung der verunreinigenden organischen Substanz ist aber immer mit einer mehr oder minder weitgehenden Reduktion des Dioxyds zu metallischem Osmium verknüpft. Die von Ruff und Bornemann u. a. vorgeschlagene Bestimmung des Osmiums in Form von Osmiumdioxyd (l. c.) ist deshalb nicht einwandfrei.

Der Gehalt an Osmiumdioxyd in einem Oxyd, das allmählich bis 300° erhitzt worden ist, kann zwischen etwa 50 und 10 % schwanken, je nach der Temperatur der Herstellung, der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung, der Strömungsgeschwindigkeit der Gase und der Beschaffenheit der Gase. Eine Beladung dieser mit Wasserstoff- oder Alkohol-Dämpfen hat sich, um das Versprühen zu verhindern, als empfehlenswert erwiesen, wenn dem Erhitzen, z. B. zum Zweck einer Osmiumbestimmung oder zur Bereitung von feinzerteiltem, alkalifreiem Osmium eine Reduktion des Dioxyds mit Wasserstoff folgen soll¹⁾.

Eine Reduktion des pyrophoren Oxyds mit reinem Wasserstoff ist kaum möglich. Sobald das Oxyd mit solchem in Berührung kommt, glüht es auf; man erhält alle Erscheinungen des Versprühens, begleitet von einer mehr oder minder heftigen Detonation; ein Teil des Dioxyds wird zu Metall reduziert, ein anderer zerfällt in Osmium und Osmiumtetroxyd.

3. Durch Hydrolyse von Ammoniumhexachloroosmate. Die pyrophore Beschaffenheit des aus diesem Salz dargestellten Oxyds ist

¹⁾ Ausführlicheres hierüber s. Ruff und Bornemann, Z. a. Ch. 65, 436 [1910] und Ruff und Tschirch, B. 46, 933 [1913]; außerdem s. die Anm. 2, S. 490.

durch einen Gehalt an Ammoniak bezw. Chlorammonium veranlaßt und wird durch die Entfernung desselben beseitigt¹⁾.

Man löst das schwer lösliche Salz auf dem Wasserbad in der eben erforderlichen Menge Wasser und erhitzt solange, bis die über dem schwarzen Dioxyd stehende Lösung farblos geworden ist. Der Niederschlag wird soweit möglich durch Dekantation gewaschen und dann auf Papier oder Asbest abfiltriert. Das abgeschiedene Oxyhydrat läßt sich entwässern, wenn es in einem indifferenten Gasstrom im Verlaufe von etwa 1 Stunde auf 160° und von zwei weiteren Stunden auf 200° erhitzt und auf dieser Temperatur 2—3 Stunden gehalten wird. Bei raschem Erhitzen auf etwa 250° versprüht aber auch solches Oxyd; es erscheinen Wasserdampf und Osmiumtetroxyd. Im Rückstand hinterbleibt metallisches Osmium. Der Wasserdampf wird durch die Verbrennung der in dem Oxyd noch adsorbierten Ammoniakreste gebildet.

In einem lufttrocknen Oxyd fanden sich 2.9% Ammoniak, in einem auf 160° erhitzen 0.49%, in dem auf 200° erhitzen 0.17% und in den versprühten Anteilen 0.02%. Der Verminderung des Ammoniakgehaltes ging eine solche des Sauerstoffgehaltes parallel.

Die pyrophoren Eigenschaften der ammoniakhaltigen Oxyde sind nicht so ausgesprochen wie diejenigen der zuvor erwähnten²⁾. Sie machen sich erst bei stärkerem Erhitzen bemerkbar.

C. Beständiges Osmiumdioxyd.

1. Etwas alkalihaltiges amorphes Oxyd: Ein Osmiumdioxyd, frei von reduzierend wirkenden Verunreinigungen, aber mit einem gerin- gen Gehalt an Alkali (etwa 1%), erhält man durch Zerlegen von Kaliumhexachloroosmeat, K_2OsCl_6 , mit reiner Natronlauge in wäßriger Lösung, bei Wasserbad-Temperatur und unter Ausschluß von Luftsauerstoff.

Darstellung: Das Osmeat wird in frisch destilliertem Wasser gelöst und die Lösung, um eine Oxydation des abzuscheidenden Dioxyds durch den Luftsauerstoff während des Erhitzens zu verhindern und auch eine Verunreinigung durch Kicksäure auszuschließen, in einem Platin- oder Quarzkolben von $\frac{1}{2} l$ Inhalt auf dem Wasserbad erhitzt. Der Luftsauerstoff wird durch Zuleiten von reinem Kohlendioxyd ferngehalten. Die erforderliche Natronlauge wird aus metallischem Natrium bereitet und in der genau erforderlichen Menge zugesetzt. Die Reaktion tritt etwa 15 Minuten nach dem Zugeben der Natronlauge ein. Das Erhitzen wird aber 24 Stunden lang fortgesetzt, um durch künstliches Altern das Adsorptionsvermögen des Gels für Alkali zu verringern und dessen Filtrierbarkeit zu verbessern. Das Gel wird durch Dekan-

¹⁾ Nach zweimaligem Eindampfen der wäßrigen Lösung des Chlorosmeats mit Natronlauge haben Ruff und Bornemann (l. c. S. 437) ein Dioxyd erhalten, das kaum noch pyrophor zu nennen war.

²⁾ Ähnlich den Ammoniak-haltigen Oxyden verhalten sich die durch Reduktion von OsO_4 mit Hydrazinhydrat dargestellten.

tieren mit heißem Wasser solange gewaschen, bis in den Waschwässern durch die Flammenfärbung am Platindraht kein Alkali mehr nachzuweisen ist. Das letzte Waschwasser, welches sich durch Abheben nicht mehr entfernen läßt, wird durch den Koblendioxydstrom verdampft.

Zusammensetzung. Das Oxyd enthält in Übereinstimmung mit den von Ruff und Bornemann bereits mitgeteilten Beobachtungen¹⁾, wenn es über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ist, die einem Dihydrat des Osmiumdioxyds, $OsO_2 \cdot 2H_2O$, zugrunde liegende Wassermenge und daneben etwa 0.5 % Alkali, als Chlorid berechnet, ist aber sonst rein.

Gef. 24.92 % Sauerstoff und 0.49 % Alkalichlorid.

Ber. 26.26 % »

Trocknet man das Oxyd bei 100° während 6 Stunden im Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom, so verliert es soviel Wasser, daß der Rückstand etwa die Zusammensetzung eines Monohydrats, $OsO_2 \cdot H_2O$, hat.

Gef. 21.65 % O bzw. 7.56 % H_2O neben 0.95 % Alkalichlorid.

Ber. 20.75 % O » 7.47 % »

Bei dreistündigem Erhitzen der Präparate auf 200° wird wasserfreies Oxyd gebildet.

Gef. 14.37 % O neben 0.84 % Alkalichlorid.

Ber. 14.35 % O.

Das Oxyd zeigt keine pyrophoren Eigenschaften, wenngleich es wie die pyrophoren Präparate beim Überleiten von reinem Wasserstoff mit diesem außerordentlich heftig unter Aufglühen reagiert und sich an der Luft sehr leicht zu Osmiumtetroxyd oxydirt; der Geruch verrät das letztere in den Präparaten sofort. Um die Bildung von Osmiumtetroxyd auszuschließen, muß die Luft selbst bei der Wägung des Oxyds ferngehalten werden; wir haben die Wägungen deshalb stets in einem verschlossenen Röhrchen ausgeführt, dessen Gasinhalt aus Stickstoff, Koblendioxyd oder Wasserstoff bestand.

Das spezifische Gewicht des auf 200° erhitzten schwarzen Osmiumdioxyds mit einem Gehalt von 14.37 % Sauerstoff neben 0.84 % Alkali, als Chlorid berechnet, haben wir im Pyknometer unter Toluol bei 21° zu 7.529 gefunden. Unter Berücksichtigung des mittleren spezifischen Gewichtes von Natrium- und Kaliumchlorid = 2.06 berechnet sich daraus die Dichte des rückstandsfreien schwarzen Dioxyds zu

$$D_{21,0} = 7.71.$$

Das Oxyd ist beim Erhitzen in einem indifferenten Gasstrom bis zu etwa 460° beständig, was sich in der Weise feststellen läßt, daß man es in einem indifferenten Gasstrom stufenweise immer höher erhitzt und dann analysiert. Die Zusammensetzung des Oxyds erweist sich dabei in dem ganzen Temperaturintervall innerhalb der Fehler-

¹⁾ Ruff und Bornemann, Z. a. Ch. 65, 442 [1910].

grenzen der Analyse konstant, d. h. nahe bei 14.35 %, dem theoretischen Betrag.

Gefunden im Mittel von 6 Bestimmungen 14.45 % \pm 0.3 % neben 0.8—1 % Alkali, als Chlorid berechnet.

Das bis etwa 460° erhitzte Oxyd ist dunkelbraun gefärbt und gegen Luftsauerstoff ziemlich beständig, so daß es an der Luft in einem Wägegläschen ohne besondere Vorsichtsmaßregeln abgewogen werden kann.

Bei und oberhalb 500° zerfällt das Oxyd in metallisches Osmium und Osmiumtetroxyd.

Beim Erhitzen eines reinen Oxyds mit dem theoretischen Gehalt an Sauerstoff in einer Atmosphäre von Stickstoff während 8 Stunden auf 500° entwischen nahezu 30 % der Substanz in Form von Osmiumtetroxyd.

2. Etwas alkalihaltiges krystallines Oxyd: a) aus Osmiumdioxyd: Erhitzt man das amorphe Oxyd statt in einem indifferenten Gasstrom in einem solchen, der Osmiumtetroxyd-Dampf enthält, so kann die Beständigkeitsgrenze des Osmiumdioxyds bei einem Partialdruck des Osmiumtetroxyds von etwa 100 mm bis 640° erhöht werden. Das Oxyd wird dabei braun mit violettem Schimmer und krystallin.

Während 3 Stdn. in einem mit Osmiumtetroxyd-Dampf beladenen Stickstoffstrom auf 640° erhitzte Proben zeigten einen Gehalt von 14.79 bzw. 14.34 % Sauerstoff neben 0.9—1.2 % Alkali, als Chlorid berechnet. Das Osmiumtetroxyd wurde während der Versuche in einem oben zugeschmolzenen U-Rohr mit der Sparflamme gerade im Schmelzen, d. h. gegen 50° (Schmp. 45°) erhalten; dessen Dampfdruck betrug bei dieser Temperatur etwa 100 mm¹⁾.

Braunes Osmiumdioxyd, welches 3 Stunden im Osmiumtetroxyd-Kohlendioxyd-Strom auf 640° erhitzt und krystallin war, mit einem Sauerstoffgehalt von 14.16 % und einem Alkalichlorid-Rückstand von 1.25 %, ergab als Dichte bei 22° 7.636. Daraus berechnet sich die Dichte des rückstandsfreien Oxyds zu

$$D_{22^\circ} = 7.91.$$

b) Dasselbe aus Osmium²⁾: Um das Metall in hinreichend feinzerteilter Form zu erhalten, wird das von Reduktionsprodukten freie Dioxyd (s. C. 1) bei möglichst niederer Temperatur so vorsichtig reduziert, daß kein Aufglühen oder Zersprühen stattfindet. Das Di-

¹⁾ Ruff und Tschirch, B. 46, 947 [1913]; daselbst findet sich ein Druckfehler; statt 115° — 182 mm Hg muß es heißen: 115° — 482 mm Hg.

²⁾ Osmium gibt beim Erhitzen in einem Sauerstoffstrom nur Osmiumtetroxyd in nachweisbarer Menge. Die Ursache dafür, daß sich dabei die Bildung des Dioxyds nicht nachweisen läßt, sehen wir in der größeren Bildungsgeschwindigkeit von OsO₄ aus OsO₂, als derjenigen von OsO₂ aus gleich feinzerteiltem Os.

oxyd wird zu dem Zweck erst in einem reinen Koblendioxyd- oder Stickstoff-Strom bei 100° getrocknet; dann wird dem Gas Wasserstoff in langsam steigender Menge zugesetzt. Bei der Darstellung von etwa 0.5 g Osmium kann das Kohlendioxyd nach etwa einer Stunde durch reinen Wasserstoff ersetzt und gleichzeitig die Temperatur allmählich bis auf etwa 300° erhöht werden. Schließlich wird der Wasserstoff, welcher von dem Präparat in erheblichen Mengen absorbiert wird, aus diesem wieder durch Kohlendioxyd verdrängt.

Das Metall wird in einem schwer schmelzbaren Glasrohr, an dessen einem Ende ein U-Röhrchen mit etwas Osmiumtetroxyd und an dessen anderem ein leeres U-Röhrchen mit Siegellack befestigt worden ist, in einem Porzellanschiffchen allmählich auf $600-610^{\circ}$ erhitzt, nachdem der Stickstoffstrom über das Tetroxyd weg in Gang gebracht worden ist. Das Tetroxyd in dem einen U-Rohr wird mit Hilfe eines kleinen Flämmchens eben geschmolzen erhalten; das andere U-Rohr wird in einer Kältemischung gekühlt, um das überschüssige Tetroxyd zu verdichten. Wenn das Tetroxyd im ersten Rohr fast verbraucht ist, wird die Richtung des Gasstromes umgekehrt und der Wechsel solange fortgesetzt, bis das Metall völlig in Dioxyd übergegangen ist. (Bei 0.5 g Os 1-2 Stunden.) Die Temperatur darf bei dieser Darstellung 650° nicht wesentlich überschreiten. Bei 750° und 850° ist kein Dioxyd mehr zu bekommen; etwa vorhandenes Dioxyd zerfällt vielmehr in Osmium und Osmiumtetroxyd.

Beispiel für die Bildung von OsO_2 :

0.1027 g Os ergaben in 2 Stdn. bei $600-610^{\circ}$ 0.1998 g OsO_2 ; 0.1239 g dieses OsO_2 ergaben in H_2 reduziert 0.1064 g Os entspr. 0.0175 g O_2 bzw. 14.12% O_2 . Das Dioxyd enthielt 1.88% Alkali, berechnet als Alkalichlorid.

Sauerstoffgehalt in alkalifreier Substanz somit gefunden 14.26% (berechnet für OsO_2 , 14.35%).

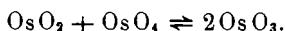
Beispiel für die Zersetzung von OsO_2 :

0.7803 g OsO_2 ergaben in $4\frac{1}{2}$ Stunden bei 850° 0.2033 g OsO_4 neben 0.5770 g Rückstand mit einem Sauerstoffgehalt von 1.6% (ber. für OsO_2 14.35%), also fast reines Osmium.

Bemerkenswert ist die Bildung eines kupferfarbenen, gut ausgebildeten, Oktaeder und Hexaeder enthaltenden Sublates, wenn das Dioxyd bei $640-650^{\circ}$ im Tetroxyd-Dampf erhitzt wird. Die kristallinen Krusten dieses Sublates enthalten 13.5% Sauerstoff, also eine dem Osmiumdioxyd nahezu entsprechende Menge¹⁾. Ein solches Sub-

¹⁾ Es wird deshalb auch in den von Deville und Debray beim Durchleiten von Osmiumtetroxyd-Dämpfen durch ein mit Kohlenstoff ausgekleidetes glühendes Porzellanrohr beobachteten kupferfarbenen Krystallchen (C. r. 82, 1076 [1876]) kein Oxyd der Formel Os_2O_3 , sondern einfach krystallines Osmiumdioxyd zu suchen sein.

limat tritt nicht auf, wenn Osmiumdioxyd in reinem Stickstoff, also ohne besondere Zufuhr von Tetroxyd-Dampf erhitzt wird; dessen Dampfdruck ist zur Bildung eines solchen Sublates zu klein. Wahrscheinlich bildet sich aus dem Dioxyd und Tetroxyd als leichter flüchtiges Zwischenprodukt das unbekannte Osmiumtrioxyd, welches in Dampfform zwar in geringer Konzentration neben Osmiumtetroxyd bestehen kann, beim Übergang in den festen Zustand aber in Dioxyd und Tetroxyd zerfällt:



Zusammenfassung.

Osmiumdioxyd, welches durch Reduktion von Osmiumtetroxyd oder Kaliumosmiat oder durch hydrolytische Spaltung von Ammoniumhexachloroosmeat gewonnen worden ist, ist pyrophor, d. h. es zersetzt sich bei mehr oder minder hoher Temperatur freiwillig unter Erglühen, Zersprühen oder auch Detonieren.

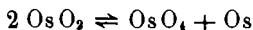
Die Zersetzung pyrophorer Oxyde ist durch ihren Gehalt an Kohlestoff- und Wasserstoff- bzw. Stickstoff- und Wasserstoff-baltiger Substanz veranlaßt. Bei der analytischen und präparativen Verwendung solcher Oxyde ist hierauf Rücksicht zu nehmen.

Beständiges, aber etwas alkalihaltiges Osmiumdioxyd, von reduzierenden Substanzen frei, wird durch Hydrolyse von Kaliumhexachloroosmeat erhalten. Es ist zunächst kolloidal; infolge fortwährender Alterung, die durch Erhitzen beschleunigt werden kann, nimmt es immer größere Dichte und allmählich krystalline Beschaffenheit an. Vollkommen rein, auch alkalifrei ist Osmiumdioxyd nur durch Erhitzen von reinem Osmium in Osmiumtetroxyd-Dampf in der krystallinen Form zu erhalten.

Das aus Lösungen zunächst abgeschiedene, kolloidal überaus leicht wieder lösliche Oxyd wird als Dihydrat, $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, angesprochen. Die Bedingungen für die Bildung wäßrig-kolloidaler Lösungen dieses Hydrats werden mitgeteilt. Beim Erhitzen in einem indifferenten Gasstrom verliert das Oxyd sein Wasser von etwa 120° ab, und scheint zunächst in ein Monohydrat, $\text{OsO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, überzugehen. Nach etwa 6-stündigem Erhitzen auf 200° hinterbleibt sehr feinzerteiltes, wasserfreies Oxyd von schwarzer Farbe mit der Dichte 7.71.

Zwischen $350-400^\circ$ entsteht daraus eine dichtere, braune Modifikation, welche bei noch höherer Temperatur krystalline Form mit der Dichte 7.91 annimmt. Die beobachteten Krystallformen sind Oktaeder und Hexaeder.

Bei noch höherer Temperatur zerfällt das Oxyd nach der Gleichung:



in Osmiumtetroxyd und Osmium. Hält man den Partialdruck des ersten auf etwa 100 mm, so kann der Zerfall bis etwa 650° hintangehalten werden.

76. Alfred Stock und Hugo Stoltzenberg:
Über die Darstellung des Kohlensuboxydes aus Malonsäure und Phosphorpentoxyd.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 21. Februar 1917).

Die Darstellung des C_3O_2 nach Diels aus Malonsäure und Phosphorpentoxyd¹⁾ läßt sich technisch verbessern, indem man das C_3O_2 der Einwirkung des Phosphorpentoxyd des möglichst rasch entzieht, und indem man sich bei der Isolierung des C_3O_2 aus dem zunächst entstehenden $\text{C}_3\text{O}_2\text{-CO}_2$ -Gemisch der von uns für alle ähnlichen Fälle empfohlenen²⁾ Tensionsmessung bedient.

Die Malonsäure spaltet sich bei der Reaktion im wesentlichen 1. in Kohlensuboxyd und Wasser ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$), 2. in Essigsäure und Kohlendioxyd ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{CO}_2$). Bisher führte man die schlechte Ausbeute an C_3O_2 auf das Überwiegen der Reaktion 2 zurück. Quantitative Untersuchungen zeigten uns jetzt, daß die Sache anders liegt. Es gehen offenbar große Mengen C_3O_2 verloren, weil sich dieses in Berührung mit Phosphorpentoxyd überaus schnell zu seinem roten Polymeren kondensiert. Ein anderer kleinerer Teil verschwindet vielleicht, weil er mit der Essigsäure reagiert³⁾.

Unsere Apparatur (s. d. Abbildung) besteht aus dem 1-L-Kolben A, dem mindestens 10 mm weiten Verbindungsrohr C, dem geräumigen

¹⁾ Vergl. Diels und Wolff, B. 39, 689 [1906], Diels und Meyerheim, B. 40, 355 [1907], Diels und Blumberg, B. 41, 82 [1908], Diels und Lalín, B. 41, 3426 [1908]. Für die praktische Darstellung von reinem C_3O_2 bleibt dieses Verfahren wohl den später angegebenen (Staudinger und Klever, B. 41, 906 [1908]; Staudinger und Bereza, B. 41, 4461 [1908]; Ott, B. 47, 2388 [1914]) überlegen. Die erforderliche gepulverte, trockene Malonsäure ist von Merck gebrauchsfertig zu beziehen.

²⁾ Vergl. Stock, B. 47, 154 [1914].

³⁾ Diels und Lalín, l. c.