

den desselben in der Auflösung entsprechen. Sie sind dunkelbraun oder fast schwarz, und gleichen völlig denen, welche man von Platin, Palladium und Rhodium erhält. Sie werden beim Trocknen nicht sauer. Man kann durch Schwefelwasserstoffgas leicht Iridium von Substanzen trennen, die in einer sauren Auflösung nicht dadurch gefällt werden. Das gebildete Schwefeliridium löst sich in kalter Salpetersäure ohne Rückstand auf, und kann aus dieser Auflösung, wenn sie concentrirt ist, durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, oder Chlorwasserstoff-Ammoniak und Alkohol gefällt werden.

Da sich Schwefeliridium auch in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst, so könnte es dadurch von mehreren Metalloxyden getrennt werden, deren Schwefelverbindungen darin unlöslich sind. Aus einer solchen Auflösung durch eine Säure gefällt, ist das Schwefeliridium, nach Berzelius, bis zu einem gewissen Grade mit rothbrauner Farbe im Wasser löslich, so dafs das Waschwasser, nachdem die Säure durchgegangen ist, stark gefärbt wird. Ein grofser Ueberschuß an Säure hindert indessen die Löslichkeit des Iridiums, und daher scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit in dem Maafse, als die Säure concentrirter wird, das Aufgelöste wieder ab, obgleich nicht Alles gefällt wird. Eine kleine Quantität von Salpetersäure in der Flüssigkeit oxydirt beim Verdunsten das Schwefeliridium dann zu schwefelsaurem Iridiumoxyd.

XXIX. Osmium.

Bestimmung des Osmiums. — Die quantitative Bestimmung des Osmiums ist wegen der Flüchtigkeit seines höchsten Oxydes mit vielen Schwierigkeiten verknüpft.

Befindet es sich in einer zu untersuchenden Verbindung als metallisches Osmium, und kann diese durch Königswasser vollständig aufgelöst werden, so bewirkt man die Auflösung in einer Glasretorte, die mit einer Vorlage

versehen ist; wird darauf die Säure sorgfältig abdestillirt, während die Vorlage abgekühlt wird, so ist nach der Operation die ganze Menge des Osmiums in dem Destillate der Vorlage enthalten.

Man kann die Menge desselben auf verschiedene Weise bestimmen. Ist die Menge des Osmiums in der Flüssigkeit nur sehr gering, so ist es, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. S. 555.), am besten, das Destillat mit Wasser zu verdünnen, und es mit Ammoniak oder einem andern Alkali so zu sättigen, daß die Säure noch etwas vorwaltet. Man gießt die Flüssigkeit in eine Flasche, welche zugepfropft werden kann und von der Flüssigkeit beinahe gefüllt wird; dann leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis dieses im Uebermaafs vorhanden ist. Hierauf verstopft man die Flasche und läßt sie ruhig stehen, bis das Schwefelosmium sich gesetzt hat, wozu oft einige Tage erforderlich sind. Das Klare wird abgegossen oder mit einem Heber abgenommen, das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es enthält weniger Osmium, als es eigentlich enthalten sollte, weil es Feuchtigkeit enthält und sich beim Trocknen etwas oxydirt. Die Menge des Osmiums beträgt ungefähr 50 bis 52 Procent.

Ist aber die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man zur Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, daß sich das Quecksilber mit dem Chlor verbinden kann. Es fällt dann ein Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverförmigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält, besteht. Man erhitzt dies in einer Glaskugel, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und läßt Wasserstoffgas darüber streichen. Die Dämpfe des regulinischen Quecksilbers und des Queck-

silberchlorürs folgen dem Wasserstoffgase, während das Osmium als ein poröses, schwarzes Pulver zurückbleibt, welches zwar nicht metallisch aussieht, aber einen metallischen Strich annimmt, wenn man darauf drückt. Man bestimmt das Gewicht desselben.

In der von dem Niederschlage abgesonderten Flüssigkeit ist noch etwas Osmium enthalten. Durch längere Digestion mit Quecksilber kann das Osmium zwar ausgefällt werden, doch geht dies nur sehr langsam. Statt dessen ist es besser, die Säure mit Ammoniak zu sättigen, die Flüssigkeit zur Trockniß abzdunsten, und die Masse in einer Retorte zu erhitzen. Dabei wird das Osmiumsalz vom Ammoniak zersetzt, und das etwa darin enthaltene Quecksilber wird mit dem Chlorwasserstoff-Ammoniak als ein Doppelsalz verflüchtigt.

Trennung des Osmiums von andern Metallen, besonders vom Iridium. — Durch die Flüchtigkeit seines Oxydes kann das Osmium sehr leicht von den andern Metallen, mit denen es verbunden vorkommt, bei der Auflösung getrennt werden, ausgenommen von dem Iridium, mit welchem es eine eigne natürliche Legirung bildet. Diese beiden Metalle halten mit einer Festigkeit zusammen, über die man sich mit Recht verwundern muß.

Die höchst schwierige Analyse dieser Verbindung geschieht am besten nach Berzelius Vorschlag (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 464.). Man muß zuerst damit anfangen, sie zu pulvern. Sie bildet mehr oder weniger große Körnchen, die sehr hart sind und viele Festigkeit besitzen. Diese können nicht in einem steinernen Mörser zerstoßen werden, weil sich hierin nicht stark genug stampfen läßt. Am besten geschieht dies in einem Mörser von Stahl, oder in einem Ringe auf einer Stahlplatte. Die Härte der Körner ist so groß, daß, wenn die Schläge stark genug sind, sie sich in den Stahl eindrücken und darin sitzen bleiben. Man zerstoßt sie

J. J. 682.

erst so viel wie möglich, und reibt sie dann so fein, daß sich das Pulver wie Graphit auf der Hand ausstreichen läßt. Wenn sie einmal zerstoßen sind, geht das Zerreiben zu einem feineren Pulver ziemlich leicht vor sich. Man darf am Zerreiben nichts sparen, weil das feine Pulver bald zerlegt, das gröbere dagegen nur schwach angegriffen wird.

Das so erhaltene Pulver kocht man mit Chlorwasserstoffsäure, welche das abgeriebene Eisen unter Brausen auflöst; man gießt die Eisenlösung von dem Pulver ab und wäscht dieses gut aus; darauf mengt man es mit eben so viel oder nicht ganz so viel salpetersaurem Kali, welches erst kurz zuvor geschmolzen und daher wasserfrei ist. Das Gemenge bringt man in eine kleine Porcellanretorte, die man mit einer tubulirten Vorlage versehen hat, aus welcher eine Ableitungsröhre in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak geht. Man erhitzt die Retorte im Anfange sehr gelinde, und sieht darauf, daß die Gasentwicklung nicht zu heftig vor sich gehe, weil sonst die Masse in der Retorte leicht übersteigt. Gegen das Ende verstärkt man die Hitze bis zur vollen Weißgluth. Wenn kein Gas mehr entwickelt wird, läßt man die Retorte erkalten.

Den Inhalt in der Retorte behandelt man mit kaltem Wasser, und thut die Auflösung in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel; hierin vermischt man sie mit vieler Chlorwasserstoffsäure und vieler Salpetersäure, so daß sie stark sauer wird. Sie riecht dann sehr stark nach Osmium. Das Klare davon wird in eine Retorte gethan und destillirt, wobei man die Fugen wohl verkleben und die Vorlage gut abkühlen muß. Der ungelöste Theil wird ebenfalls mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure vermischt und in einer besondern Retorte destillirt, wobei das Destillat gleichfalls Osmium, und der Rückstand in der Retorte Iridium nebst einer Portion Osmium enthält. Man muß hierbei das Klare von dem Ungelösten deshalb absondern,

dern, um das Aufstossen beim Kochen zu verhindern, wobei leicht eine Portion der Iridiumauflösung in die Vorlage getrieben werden kann. Man darf die alkalische Lösung nicht durch Papier filtriren, weil sie von diesem theilweise desoxydirt wird; es wird dann das Papier durch Iridiumoxydul grün gefärbt, und die Lösung geht ungemein schwer durch's Filtrum. Die Salpetersäure wird in überschüssiger Menge zugesetzt, damit sie die Chlordoppelsalze des Osmiums zerstöre, und dieses Metall in sein flüchtiges Oxyd verwandle.

Das, was in beiden Retorten nach der Destillation zurückbleibt, wird filtrirt, mit Chlorkalium versetzt und zur Verjagung der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure eingetrocknet. Die trockne Salzmasse vermischt man gut mit kohlensaurem Natron, erhitzt sie in einer Retorte auf die vorige Weise, und fängt das etwa entweichende Osmiumoxyd auf; hierauf löst man das Salz im Wasser, wobei das Iridiumoxyd zurückbleibt. Zuweilen enthält es etwas Rhodium, welches man dann durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali auf die Weise auszieht, wie dies oben, S. 166., gezeigt worden ist.

Nach allen diesen Operationen hält das Iridium dennoch eine Portion Osmium zurück, welche ihm sehr hartnäckig anhängt. Man kann es hiervon trennen, wenn man beide mit Wasserstoffgas bei einer sehr gelinden Hitze reducirt, und alsdann an offner Luft so lange dunkelrothglühend erhält, als man noch den Geruch von Osmiumbioxyd verspürt. Man muß dabei das Iridium mehrere Male hinter einander reduciren und oxydiren, um es völlig vom Osmium zu befreien, was dennoch sehr schwer und langsam geschieht. Erhitzt man das Iridium zu stark, bis zur Weißgluth, so vereinigen sich beide Metalle wiederum innig und schrumpfen zusammen; das Osmium verbrennt dann nicht mehr.

Das Gewicht des Iridiums wird nach der Reduction

mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Osmium scheidet man aus allen erhaltenen Auflösungen, die man zusammen gießt, auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. Die kleine Menge dieses Metalles, dessen Oxyd durch's Glühen des Iridiums verflüchtigt worden ist, findet man aus dem Gewichtsunterschiede, wenn man das etwas osmiumhaltige Iridiumoxyd nach der ersten Reduction mit Wasserstoffgas wägt, und das Gewicht desselben nach dem letzten Glühen und letzten Reduciren mit Wasserstoffgas wieder bestimmt.

In den Rückständen, die bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser zurückbleiben, findet man, aufser den krystallinischen, glänzenden, silberweißen Schuppen von Osmium-Iridium, welche in einigen Platinerzen vom Ural enthalten sind, nach Berzelius, noch eine Menge von abgerundeten Körnern mit unebener Oberfläche, welche minder reich an Osmium sind, als das krystallinische Osmium-Iridium. Bei der Analyse dieser Körner findet man, aufser dem Osmium und Iridium, noch mehrere Bestandtheile, welche zwar nur eingemengt und unwesentlich, doch aber auf eine solche Weise damit gemengt sind, daß sie nicht mechanisch abgeschieden werden können. Diese Bestandtheile sind Titansäure, Kieselsäure, Chromsäure, Chromoxyd, Zirconerde und Eisenoxyd; es rührt ihre Gegenwart offenbar von Chromeisen, von Titaneisen und von Hyacinthen her, welche durch's Auge nicht von den Körnern des Osmium-Iridiums geschieden werden können, und sich auch durch Schlämmen nicht davon trennen lassen.

Um diese Körner zu untersuchen, schlägt Berzelius eine andere, als die so eben beschriebene, Methode vor. Die mit salpetersaurem Kali geschmolzene Masse wird mit Wasser gemengt, so daß alles Salzartige sich darin auflöst. Die Mischung gießt man in eine tubulirte Retorte, worin sie sich klären muß. Das Aufgelöste wird abgossen. Man behandelt den Rückstand mit einer

neuen Menge Wasser, und gießt dies, wenn es klar geworden ist, ebenfalls ab. Die abgossenen Flüssigkeiten enthalten Kalisalze von Salpetersäure, von Chromsäure, von Kieselsäure, vom zweiten Oxyde des Iridiums und von einer geringen Menge des höchsten Osmiumoxydes. Durch eine Destillation in einer Retorte mit Chlorwasserstoffsäure erhält man alles Osmium daraus vollständig. Wie aus der Auflösung die übrigen Stoffe quantitativ bestimmt werden, kann erst in der Folge, wenn von ihnen die Rede sein wird, angegeben werden.

Was in der tubulirten Retorte ungelöst zurückgeblieben ist, vermischt man mit Chlorwasserstoffsäure, so dafs noch alles Auflösliche von der Säure ausgezogen wird. Diese destillirt man darauf im Wasserbade, und fährt damit so lange fort, als eine durch den Tubulus der Retorte herausgenommene Probe noch den geringsten Osmiumgeruch hat. Das Destillat ist eine Auflösung vom höchsten Oxyde des Osmiums in Wasser, das etwas Chlor enthält. Der Rückstand in der Retorte, mit einer geringen Menge Wasser behandelt, giebt eine mehr oder weniger dunkelgrüne Flüssigkeit, deren grüne Farbe vom Chromchlorür herrührt. Wenn man nun ferner das Ungelöste mit Spiritus wäscht, so kann man alles Chromchlorür ausziehen, und man behält auf dem Filtrum das Doppelsalz von Chlorkalium und Chloriridium. Die grüne Flüssigkeit, so wie die spirituöse, trüben sich beide, wenn sie nach Verdünnung mit Wasser erhitzt werden; es fällt ein weisses Pulver nieder, das wie Titansäure aussieht, aber zugleich auch Kieselsäure und Zirconerde enthält.

XXX. Platin.

Bestimmung des Platins. — Aus seinen Auflösungen kann das Platin regulinisch durch sehr viele reducirende Substanzen niedergeschlagen werden. Am besten geschieht dies durch Quecksilber, oder durch salpetersaure