

Cheney

n. Reed

Summer 666

Polytechnika Gdańska
Zakład Chemii Nieorganicznej

Über die Fluoride des Osmiums.

Von der

Königl. Technischen Hochschule zu Danzig
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von Dipl.-Ing. **Friedr. W. Tschirch**

aus **Gera.**

Referent: Prof. Dr. Otto Ruff.

Korreferent: Prof. Dr. Alfred Wohl.

Tag der Promotion: 15. Juli 1913.



Weida i. Th.

Druck von Thomas & Hubert

Spezialdruckerei für Dissertationen

1913.

Księga Inwentarzowa

Dział.....Ni.....

II 38496

Vergl. auch:

Ruff und Tschirch: „Über die Fluoride des Osmiums“. Ber. der Deutschen Chem. Gesellschaft, Berlin, Jahrgang XLVI, 5, 929.



B-ka GPG

D/G-1026/57

Inhalt

Meinen lieben Eltern
in herzlicher Dankbarkeit.

Inhalt.

	Seite
I. Teil: Einleitung	7
II. Teil: Die Osmiumfluoride	11
a) Osmiumoctafluorid	13
b) Osmiumhexafluorid	28
c) Osmiumtetrafluorid — Osmiumtetroxyd	33
III. Teil: Analytisches	38
IV. Teil: Zusammenfassung	44

I. Teil.

Einleitung.

Nachdem in einer früheren Arbeit bereits über Halogenverbindungen des Osmiums berichtet worden ist und in dieser die Darstellungsweise der Chloride behandelt wurde, war es von Interesse, auch die Verbindungen des Fluors mit dem Osmium zu studieren, zumal da in derselben Arbeit die analytischen Methoden zur Bestimmung des Osmiums ebenfalls auf eine sicherere Grundlage gebracht worden waren.

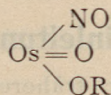
Dem Osmiumtetrachlorid entsprechend, konnte man annehmen, daß ein Osmiumtetrafluorid existieren würde. Die Existenz höherer Fluoride war daneben nicht ausgeschlossen, da Osmiumverbindungen existieren, z. B. die sogenannte Osmiumsäure, in denen das Metall sechswertig auftritt. Selbst ein Octafluorid erschien möglich; denn einmal hatte die Permanganattitration¹ gewisser Osmiumverbindungen eindeutig die Achtwertigkeit des Osmiums in diesen erwiesen; dann aber sprachen für diese Achtwertigkeit auch frühere Untersuchungen über die Konstitution des Osmiumtetroxyds und ähnlicher Verbindungen, wie aus dem folgenden zu ersehen ist.

Vom Osmiumtetroxyd, auch Überosmiumsäure genannt, leitet sich die sogenannte Osmiumsäure ab, die selbst noch nicht dargestellt ist, deren Salze aber von Fritzsche und Struve 1867² entdeckt wurden, indem

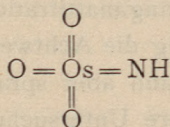
¹ Ruff und Bornemann, Z. a. Ch. **65**, 439 (1910).

² Journ. f. prakt. Ch. **41**, 1897.

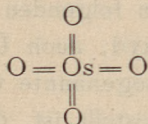
sie Ammoniak auf alkalische Lösungen von Osmiumtetroxyd einwirken ließen. Diesen Salzen, die sich von der Summenformel OsO_3NR ableiten, schrieb Jolly, der die Nitrosoruthenverbindungen eingehend studiert hatte, aus Analogiegründen die Konstitutionsformel



zu¹, da das Osmium in der Reihe der Platinmetalle dem Ruthenium am ähnlichsten ist; in der Formel erscheint das Osmium vierwertig. Dieser Ansicht, der auch Brizard beipflichtete, widersprachen aus experimentellen Gründen Werner und Dinklage². Von diesen waren Salze dargestellt worden, die in unmittelbarem genetischen Zusammenhang mit denjenigen der Osmiamsäure standen und nitriopentahalogenosmiumsaure Salze genannt wurden. Die Bedingungen, unter denen sich diese Salze aus den ersteren bilden sind derart, daß eine Umwandlung der NO-Gruppe in eine sauerstofffreie Gruppe ausgeschlossen schien. Aus diesen und anderen Gründen schrieben die genannten Autoren der Osmiamsäure die Konstitutionsformel



und der Überosmiumsäure die Formel



zu, denen ein achtwertiges Osmium zugrunde liegt.

¹ Compt. Rend. **122**, 1142.

² Ber. **34**, 2698, 1910; **39**, 499, 1906.

Fluorverbindungen des Osmiums kennt man zurzeit noch keine. Das gleiche, wie für das Osmium, gilt auch für die Mehrzahl der übrigen Elemente der achten Gruppe des periodischen Systems; denn nur vom Eisen, Kobalt, Nickel und Platin hat man gut definierte Fluoride.

Deville¹ gewann Eisentrifluorid 1859, indem er Eisenoxyd mit Flußsäure behandelte. Später zeigte Poulenc, daß man dasselbe Produkt durch Einwirkenlassen von gasförmigem Fluorwasserstoff auf metallisches Eisen oder Eisenchlorür oder Sesquichlorid erhalten könne. Er stellte ferner fest, daß es eine braune Substanz war und in klinorhombischen Prismen kristallisiere. Kobalt und Nickel liefern ebenfalls Fluorverbindungen; vom dreiwertigen Kobalt erhielten Barbieri und Calzolari² ein Fluorid durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Kobaltfluorür in 40 % iger Flußsäure als chromgrünes Pulver. Die Elektrolyse des Nickelfluorürs ergab unter denselben Bedingungen ein völlig negatives Ergebnis. Das Kobaltfluorür stellte Gay Lussac durch Eindampfen des Carbonats mit Flußsäure her. Poulenc³ beschreibt ein Kobaltofluorid, das er erhielt, indem er in geschmolzenes Kobaltchlorür Fluorammon einträgt und mit siedendem Alkohol auslaugt; auf dieselbe Art erhielt er auch Nickelfluorür.

Über die Einwirkung von elementarem Fluor auf die genannten Metalle ist bislang nur bekannt, daß sich aus Eisenpulver und Fluor unter energischer Reaktion ein weißes Produkt bildet, das in Wasser löslich ist⁴.

Bei den Platinmetallen war allein ein Platintetrafluorid von Moissan⁴ analysiert worden. Hinsichtlich der

¹ Inst. 1859, 143; J. B. 1859, 145.

² C. B. 1905, I, 1631.

³ C. r. 114, 1426.

⁴ Moissau, Le fluor.

Existenz von Fluoriden des Palladiums, Iridiums und Rutheniums stellte Moissan¹ nur fest, daß bei allen diesen Metallen bei Dunkelrotglut eine Reaktion eintrat; dargestellt worden sind diese Fluoride bis heute nicht.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Ruff unternahm ich es daher, die Reaktion zwischen Osmium und Fluor des näheren zu studieren. Hierbei konnte ich mich auf einige Vorversuche stützen, die Ruff und Eisner² einige Jahre zuvor ausgeführt hatten. Deren Ergebnis war die Feststellung der Existenz eines flüchtigen höheren Osmiumfluorides gewesen, welches auf ein Osmiumatom mindestens 7 Fluoratome enthielt.

Dieses Fluorid rein darzustellen und zur Analyse zu bringen, war meine erste Aufgabe.

¹ Moissan, Le fluor.

² Ber. **46**, 926, 1913.

II. Teil.

Die Osmiumfluoride.

Ausgangsmaterial.

Handelsosmium. Das Osmium, das mir dank der Unterstützung der Arbeit durch die Königliche Akademie der Wissenschaften in einer Menge von 100 g zur Verfügung stand, war ein graues muscheliges Produkt von Heraeus, das aufs feinste pulverisiert und im Wasserstoffstrom kurz vor Beginn der Fluorierung erhitzt wurde, um eine etwa vorhandene, das Metall einhüllende Oxydschicht zu reduzieren. Im Laufe der Versuche zeigte sich, daß sich reines Osmium, welches im Wasserstoffstrom längere Zeit auf Rotglut erhitzt worden war, dem Angriff des Fluors entzog und ziemlich unangegriffen oder niedere Fluoride enthaltend im Schiffchen zurückblieb, während Osmium, das bei niederer Temperatur, ca. 300—400°, reduziert war oder Spuren anderer Metalle enthielt, quantitativ fluoriert werden konnte. Das Osmium war durch 1,88% Eisen verunreinigt. Bei der Fluorierung wirkte dies nicht störend, wenn es sich um die Darstellung der höheren Osmiumfluoride handelte; denn das entstehende Ferrifluorid ist erst bei viel höherer Temperatur flüchtig, als diese Osmiumfluoride.

Neben dem gekauften Osmium wurde, um jede Möglichkeit einer Verunreinigung der gebildeten Fluoride durch andere, flüchtige Fluoride auszuschließen, auch ein

Osmium verwendet, welches aus Osmiumtetroxyd dargestellt worden war.

Darstellung von Osmium aus Osmiumtetroxyd. Das kristallisierte Tetroxyd wurde in einem Porzellanschiffchen, das sich in einem rechtwinkelig umgebogenen Glasrohr befand, im Kohlendioxydstrom zum Sieden erhitzt; die Dämpfe gelangten in eine Vollhardtsche Vorlage, die mit Wasser beschickt war; dem Wasser wurde etwas Alkali und so lange Alkohol zugesetzt, bis der Geruch nach Tetroxyd verschwunden war und derjenige nach Acetaldehyd auftrat. Nach beendeter Destillation wurde der Inhalt der Vorlage nach der von Ruff und Bornemann¹ gegebenen Vorschrift auf dem Wasserbad ca. 3 Stunden lang erhitzt, wobei darauf zu achten war, daß der verdampfende Alkohol immer wieder ersetzt wurde, damit keine Rückbildung des entstandenen Dioxyds zu Tetroxyd stattfand. Sobald sich das Osmiumdioxyd zusammengeballt hatte und die darüber befindliche Lösung farblos geworden war, filtrierte ich es auf der Nutsche ab, wusch es mit heißem Wasser, dem immer eine geringe Menge Alkohol zugesetzt war, und trocknete es im Trockenschrank bei ca. 100°; gleichzeitig wurde in die einseitig mit durchbohrtem Stopfen versehene Nutsche gut getrocknete und luftfreie Kohlensäure eingeleitet. Das trockene, zu Pulver verriebene Dioxyd wurde nun im Schiffchen innerhalb einer Stunde auf 300° erhitzt, wobei ich zunächst ein trockenes Gasmisch von Kohlendioxyd und Wasserstoff darüber leitete, bei dem auf drei Blasen Kohlendioxyd eine Blase Wasserstoff kam. Im Laufe der Reduktion änderte ich das Verhältnis unter Vergrößerung des Prozentgehaltes an Wasserstoff, bis nach Verlauf einer Stunde, nachdem die

¹ Z. a. Ch. 65, 436.

Temperatur von 300° erreicht war, nur noch reiner Wasserstoff darüber geleitet wurde. Das Ende des Reduktionsprozesses erkannte ich daran, daß sich keine Wassertröpfchen mehr am Ende des Glasrohres bildeten. Nun verdrängte ich den Wasserstoff durch Kohlendioxyd und schließlich das letztere durch Luft.

Chlor. Das Chlor, das bei den ersten Versuchen verwandt wurde, war den üblichen stählernen Bomben entnommen, wurde mittelst Schwefelsäurewaschflaschen und Phosphorperoxydrohren vom Wasser befreit und dann in einer Vorlage, die mit Kohlendioxydalkohol-Kältemischung gekühlt wurde, verflüssigt.

Fluor. Das Fluor wurde nach der von Moissan angegebenen Methode durch Zersetzung von wasserfreier Flußsäure, der ca. 20% Kaliumbifluorid als Leitsalz zugesetzt war, im kupfernen U-Rohr unter Verwendung von Platinelektroden gewonnen. Die Elektrolyse vollzog sich bei einem Strom von 3—6 Amp. bei ca. 220 Volt Spannung, wobei das U-Rohr mit Kohlensäure-Alkohol-Kältemischung auf ca. -50° gehalten wurde. Hinter das Rohr mit Kaliumbifluorid zur Zurückhaltung von mitgerissenen Flußsäuredämpfen war noch eine kupferne Vorlage geschaltet, welche gleichsam als Flugstaubkammer verhindern sollte, daß bei den nie ganz ausbleibenden kleinen Explosionen im Fluorentwickler das staubige Fluorkalium in das Platinrohr mitgerissen wurde.

a) Osmiumoctafluorid.

Die Vorversuche von Ruff und Eisner¹ hatten gezeigt, daß das Osmium bei ca. 300° in Reaktion trat, eine Temperatur, die nahe bei derjenigen lag, bei der das Platin des Fluorierrohres ebenfalls angegriffen wurde

¹ Ber. 46, 926, 1913.

und Platintetrafluorid lieferte. Von den guten Erfahrungen ausgehend, die man bei der Fluorierung des metallischen Urans gemacht hatte, wenn man dem Fluor minimale Mengen Chlor beimischte, welche eine katalytische Wirkung ausübten, die Reaktionsfähigkeit des Fluors erhöhten und somit die für die Reaktion nötige Temperatur herabsetzten, vor allem aber, um zu versuchen, die bis dahin mäßige Ausbeute zu verbessern, wurde zur Darstellung des Osmiumoctafluorides bei den ersten Versuchen ebenfalls Chlor benutzt. Die Ausbeute an Fluorid war eine sehr wechselnde und das entstandene Produkt, das nach einer später zu beschreibenden Methode in ein Platinwägeröhrchen überdestilliert wurde, zeigte, wie die Analysen ergaben, eine recht schwankende Zusammensetzung innerhalb Werten, welche zwischen Osmiumoctafluorid und Osmiumhexafluorid lagen, wiederholte Male auch bei Osmiumheptafluorid genau wie bei den oben erwähnten Versuchen von Ruff und Eisner. Ich modifizierte daher die Anordnung in mannigfacher Weise. Zunächst steigerte ich die Temperatur beim Fluorieren, benutzte kein Chlor mehr als Katalysator, da es sich zeigte, daß eine katalytische Wirkung des Chlors überhaupt nicht zu konstatieren war. Ferner variierte ich die Temperatur beim Abdestillieren in den Grenzen von -60 bis $+360$; immer war die geringe Menge des Fluorides verunreinigt durch eine schwarze Substanz, so daß ich lange Zeit kein einheitliches Produkt erhielt. Mehrere Male war das ganze Osmiummetall im Schiffchen unverändert zurückgeblieben oder es waren nur niedere Fluoride entstanden, die weniger oder gar nicht flüchtig waren.

Im Laufe einer größeren Versuchsreihe konnte ich feststellen, daß die Menge des gebildeten Octafluorides

abhängig war erstens von dem Umstand, ob das verwendete Material rein war oder nicht. Es hatte sich gezeigt, daß Osmium, welches mit geringen Mengen von Eisen verunreinigt war, ohne weiteres bis auf diese Verunreinigung, die als braunes Pulver im Schiffchen zurückblieb, quantitativ und zum größeren Teile in Osmiumoctafluorid, zu einem kleineren Teil aber in Osmiumhexafluorid verwandelt wurde. Zweitens hing der Grad der Fluorierung von chemisch reinem Osmium (s. Ausgangsmaterialien) davon ab, ob dasselbe bei Rotglut reduziert war oder bei niedrigerer Temperatur.

Bei der Darstellung des Osmiumoctafluorides war ferner besonderes Augenmerk darauf zu richten, daß im Laufe der Darstellung weder Spuren von organischer Substanz, noch Feuchtigkeit mit dem Fluorid in Berührung kamen. Ein sehr wichtiger Faktor für die Reindarstellung des Octafluorides war außerdem das Fernhalten von gasförmigem Fluorwasserstoff, der ganz besonders störend wirkt, wenn man das Fluorid nicht, wie anfänglich in einer Platinvorlage, sondern in einem U-förmig gebogenen Glasrohr auffängt. In diesem Falle genügt die Wärme des das Glasrohr berührenden Fingers vollkommen, um eine völlige sich über die ganze ursprünglich gelbe Substanz ausdehnende Zersetzung herbeizuführen. Das entstehende Produkt, möglicherweise Osmiumdioxid oder Osmiumoxyfluorid, sieht schwarz aus und ist mit schwach bräunlicher Farbe in Wasser löslich.

Unter Berücksichtigung aller eben erwähnten Fehlerquellen wird man bei der Darstellung des Osmiumoctafluorides wie folgt verfahren und sich des nachstehend abgebildeten Apparates bedienen (Fig. 1).

Das kupferne Rohr der Fluorapparatur, in dem sich tadellos trockenes Fluorkalium zur Absorption von mit-

gerissenem Fluorwasserstoff befindet, ist nach vier- bis fünfmaliger Benutzung zu erneuern. Außerdem ist Feuchtigkeit überall peinlichst zu vermeiden. Das Platinfluorierungsrohr wird, um von früheren Versuchen event. noch vorhandenes Osmium oder Osmiumdioxid zu beseitigen, mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure einige Zeit stehen gelassen. Der ausgeschiedene Braunstein wird mit Natriumbisulfidlösung weggelöst und hierauf das Rohr unter Durchsaugen eines langsamen Luftstromes der ganzen Länge nach geglüht. Nach Abkühlung saugt man nochmals Luft durch das erwärmte Rohr, trocknet

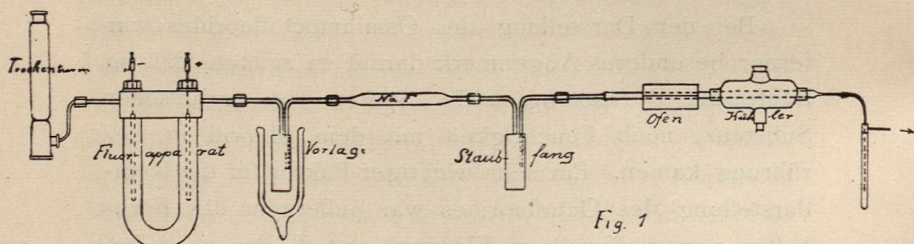


Fig. 1

dieselbe aber vorher mittelst Schwefelsäurewaschflaschen und Phosphorpentoxydrohr und beschickt das im Rohr befindliche Schiffchen mit oxydfreiem Handelsosmium. Das Fluorierungsrohr wird mit Siegelack an die Fluorapparatur angekittet, im Aluminiumblockofen auf 250° erhitzt und die Elektrolyse in Gang gesetzt. Nun erst wird der Kühler auf das andere Ende des Platinrohres geschoben, auf -60° bis -70° gekühlt und die Platinvorlage angesiegelt. Der Fluorierungsprozeß dauert bei einem lebhaften Fluorstrom und bei einer Substanzmenge von $\frac{1}{2}$ —1 g ca. $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde. Das Ende des Prozesses erkennt man daran, daß das elementare Fluor nicht mehr verbraucht wird und am Ende der gesamten Apparatur durch Entzünden von pulverigem Silicium oder ausströmendem Leuchtgas nachgewiesen werden kann. Das

Rohr wird nun von dem Fluorapparat abgenommen und möglichst schnell mittelst Glasrohrkappen wieder verschlossen. Die Gewinnung des Fluorides aus dem Platinrohr schließt sich am besten gleich daran.

Entnahme des Fluorides aus dem Platinrohr. Zu diesem Zweck wird das Platinrohr in die Rinne zweier hintereinander gestellter Aluminiumblocköfen gelegt, durch Kohlensäureschnee gekühlt, um den Druck im

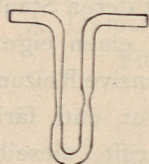


Fig. 2

Innern etwas zu vermindern, und unter Zwischenschaltung einer U-förmig gebogenen Glasvorlage (Fig. 2) und einer Glasfeder mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Gegen die Feuchtigkeit aus der Wasserstrahlpumpe ist das Fluorid durch Dazwischenschalten eines Chlorcalciumtrockenturmes gesichert. Ein mit der gesamten Apparatur in Verbindung stehendes offenes Manometer zeigt den Druck und event. Undichtheiten an. Die Vorlage wird mit flüssiger Luft gekühlt und darf nur ca. 1 cm tief in dieselbe eintauchen. Hierauf evakuiert man allmählich bis der Druck im Innern ca. $\frac{1}{4}$ Atm. beträgt, wobei die Temperatur des Platinrohres $+50^{\circ}$ nicht übersteigen darf, da sonst das gleichzeitig mitentstehende Hexafluorid überdestilliert.

Nach kurzer Zeit zeigt sich in der Vorlage ein gelber Anflug, der sich schnell zu einer pulverigen Substanzmenge verdichtet und das Osmiumoctafluorid darstellt. Hat man genug Substanz, so stellt man die Luftpumpe ab, schneidet die Glasvorlage an den Verjüngungen ab und schmilzt das Fluorid in einem auf 35° erwärmten Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure zu einer tiefgelben Flüssigkeit zusammen, die man dann in das jeweilige Gefäß ausgießen kann.

Das Platinrohr ist inzwischen wieder zu verschließen, um das darin noch befindliche Osmiumhexafluorid vor der Zersetzung durch eindringende Luftfeuchtigkeit zu schützen.

Eigenschaften. Das Osmiumoctafluorid stellt eine bei Zimmertemperatur zitronengelbe, kristallinische, oberhalb $34,5^{\circ}$ gelbrote Substanz dar. Sein Dampf ist farblos; mit der Luftfeuchtigkeit bildet er weiße Nebel, die sich wahrscheinlich infolge der Reaktion mit deren Staubgehalt bläulich färben. Ferner besitzt er einen eigentümlichen metallischen Geruch, ruft eine intensive Reizung der Nasen- und Augenschleimhäute hervor und färbt überall, wo er auf organische Substanz trifft, dieselbe allmählich schwarz. Dasselbe gilt von der Substanz selbst, natürlich in verstärktem Maße; auf die Haut gebracht, ruft das Osmiumoctafluorid Brandwunden hervor.

Analyse. Die Analysen, die nach der früher beschriebenen Methode ausgeführt wurden, zeigten folgende Werte:

I.

A. Osmiumbestimmung:

Filterrohr + Os	= 27,0518 g
„ leer	= 26,9566 g
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	0,0952 g Os
Platinschale + OsO ₂	= 48,2505 g
„ leer	= 48,2490 g
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	0,0015 g OsO ₂
	entspricht 0,0013 g Os.
	0,0952 g Os
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	0,0013 g Os
	<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
	0,0965 g Os.
Einwage: 0,17334 g Fluorid	
	55,68 % Os.

B. Fluorbestimmung:

$$\begin{array}{r}
 \text{Platintiegel} + \text{CaF}_2 = 24,8104 \text{ g} \\
 \text{„} \quad \text{leer} = 24,6536 \text{ g} \\
 \hline
 0,1568 \text{ g CaF}_2 \\
 \text{entspricht } 0,07636 \text{ g F}_2.
 \end{array}$$

Einwage: 0,17334 g Fluorid
44,02 % F.

II.

A. Osmiumbestimmung:

$$\begin{array}{r}
 \text{Fiterrohr} + \text{Os} = 25,6960 \text{ g} \\
 \text{„} \quad \text{leer} = 25,6368 \text{ g} \\
 \hline
 0,0592 \text{ g Os} \\
 \text{Platinschale} + \text{OsO}_2 = 48,2497 \text{ g} \\
 \text{„} \quad \text{leer} = 48,2486 \text{ g} \\
 \hline
 0,0011 \text{ g OsO}_2 \\
 \text{entspricht } 0,00094 \text{ g Os.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 0,0592 \text{ g Os} \\
 0,0009 \text{ g Os} \\
 \hline
 0,0601 \text{ g Os.}
 \end{array}$$

Einwage: 0,1076 g Fluorid
55,85 % Os.

B. Fluorbestimmung:

$$\begin{array}{r}
 \text{Platintiegel} + \text{CaF}_2 = 21,6201 \text{ g} \\
 \text{„} \quad \text{leer} = 21,5228 \text{ g} \\
 \hline
 0,0973 \text{ g CaF}_2 \\
 \text{entspricht } 0,0474 \text{ g F}_2.
 \end{array}$$

Einwage: 0,1076 g Fluorid
44,05 % F.

Anal.	Substanz- menge	Gefunden		Zu- sammen	% Os	% F	Berechnet	
		Os g	F g				Os %	F %
I	0,1733 g	0,0965	0,0763	0,1728	55,68	44,02	55,68	44,32
II	0,1076 g	0,0601	0,0474	0,1075	55,85	44,05		

Schmelzpunkt und Dampfdruck des Osmiumoctafluorides bei verschiedenen Temperaturen.

Der Schmelzpunkt des Osmiumoctafluorides wurde in dem üblichen Schmelzpunktsapparat ausgeführt unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Temperaturüberträger. Durch einen Rührer wurde eine gleichmäßige Temperatur in allen Teilen des Gefäßes erreicht. Die Substanz war bei $34,1^{\circ}$ noch fest, dagegen bei $34,7^{\circ}$ geschmolzen. Der Schmelzpunkt liegt demnach bei $34,4^{\circ}$.

Zur Bestimmung des Dampfdruckes des Osmiumoctafluorides kam wegen der geringen Substanzmengen, über die wir verfügten, die von Smith und Menzies¹ angegebene Methode in Anwendung. Da sich für das Dampfdruckgefäß als Material weder Kupfer² noch Glas eigneten, weil, wie schon erwähnt, bei höherer Temperatur eine vollständige Zersetzung des Fluorides durch die genannten Materialien bewirkt wird, ließ Herr Professor Dr. Ruff ein solches aus Platin eigens hierfür anfertigen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen möchte.

Das von Smith und Menzies beschriebene Verfahren der Bestimmung des Dampfdruckes bei verschiedenen Drucken und Temperaturen gründet sich darauf, daß eine Substanz, welche sich zusammen mit Luft in einem kleinen Gefäß mit abwärts gebogenem Kapillarröhrchen in einem Heizbad befindet, beim Erwärmen des Bades zunächst langsam in einzelnen Blasen die Luft vor sich hertreibt. Ist der Siedepunkt erreicht resp. etwas überschritten, so treten die Blasen, jetzt aus dem Dampf der Substanz bestehend, in rascher Folge nacheinander auf.

¹ J. Am. Ch. Soc. XXXII, S. 907; C.-B. 1910, II, 1435.

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

Läßt man nun das Heizbad sich wieder etwas abkühlen oder vergrößert man den über der Heizflüssigkeit liegenden Druck, so tritt bei einer bestimmten Temperatur und bestimmtem Druck ein Punkt ein, wo keine Blasen mehr aus der Kapillare austreten, aber auch keine Flüssigkeit in dieselbe eingesaugt wird. Der Dampf hält dem äußeren Druck, vermehrt um den Druck der Heizflüssigkeit, das Gleichgewicht und stellt somit den Siedepunkt bei der in diesem Moment abgelesenen Temperatur und ihrem Druck dar.

Das schon erwähnte Platingefäß (Fig. 3) bestand aus einem einseitig geschlossenen Zylinderchen von ca. 2 cm



Fig. 3

Länge und 3 mm lichter Weite; auf das offene Ende des Gefäßes konnte mittelst Gewinde und zwischen Flanschen liegendem Bleiring das parallel zum Gefäß U-förmig abwärts gebogene Kapillarrohr gasdicht aufgeschraubt werden. Dieses Gefäß wurde nach Einfüllung der Substanz mittelst Kupfer- oder besser Platindraht an ein Thermometer gebunden, welches in ein ca. 45 mm weites, von außen mittelst Gasflamme heizbares Glasgefäß in die Heizflüssigkeit, in diesem Falle konzentrierte Schwefelsäure, eintauchte. Das Glasgefäß war mit einem doppelt durchbohrten 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 Dampfdruckbestimmungen auf den ungefähr erforderlichen Druck evakuiert werden konnte. Wenn das Sieden eintrat, wurde dann die genaue Manometerablesung gemacht, welche bei der Berechnung von dem

jeweilig herrschenden Barometerstand abzuziehen war, außerdem aber um den Druck, der über der Kapillare lastenden Schwefelsäuresäule vermehrt werden mußte.

Bei der Durchführung dieser Bestimmungen war ein Hauptübelstand der, daß die Kapillare sich leicht verstopfte; ferner bot das Verfahren dann Schwierigkeiten, wenn der Dampf der Substanz in der Badflüssigkeit zu größerem Betrage löslich war, wie in diesem Falle. Es mußte dann darauf geachtet werden, daß die Dampfenwicklung so stark war, daß die Flüssigkeit vor der Kapillarrohrmündung mit Dampf gesättigt war und nicht zurückstieg. In diesem Falle war die abgelesene Temperatur um ein geringes höher als die eigentliche Siedetemperatur. Durch mehrfache Beobachtungen und vorsichtiges Arbeiten ließ sich aber auch dieser Fehler auf ein geringes einschränken. Ich gelangte nach verschiedenlichem Mißlingen der Versuche zu folgenden Werten:

Grad Celsius	Druck mm Hg	log des Druckes
38,0	552,5	2,742
40,3	594,5	2,774
42,0	634,2	2,802
43,5	655,6	2,816
47,3	757,5	2,879

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

Grad Celsius	Druck mm Hg	log des Druckes
0	159,6	2,202
20	302,7	2,481
47,5	760,0	2,881
70	1699,0	3,230
100	4944,0	3,694

Die integrierte Clausius-Clapeyrone'sche Formel

$$\lambda = 2,3 \cdot R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{P_1}{P_2}$$

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° C	6698 cal	19,5 cal
42—46° C	6954 „	20,2 „
46—50° C	7291 „	21,2 „
50—54° C	7474 „	21,8 „

Die mittlere Verdampfungswärme beträgt somit zwischen den Temperaturen von 38—54° C

$$7101 \text{ cal für 1 Mol. OsF}_8$$

$$20,6 \text{ cal für 1 g OsF}_8.$$

Bestimmung der Dampfdichte des Osmium-octafluorides.

Für diese Bestimmung kam nur die von Victor Meyer angegebene Methode in Betracht. Der eigentliche Dampfdichtebestimmungskolben, in diesem Falle aus Platin, hatte ungefähr 150 ccm Rauminhalt und war an ein gut passendes Glasrohr mit Fallvorrichtung und Ableitungsrohr mittelst einer Paste von Glycerin und Mennige festgekittet. Über diese Verbindungsstelle war zur Sicherheit noch ein Gummischlauch gezogen. Die Fallvorrichtung bestand aus einem auf der einen Seite mit Gummistopfen und Hahn versehenen Glasrohr von ca. 1 cm lichter Weite, dessen anderes Ende durch einen großen Glashahn von 4 mm Bohrung verschlossen war, der als Arretierung wirkte. Als Heizbad diente Wasser, während das Eudio-

meterrohr zum Auffangen der verdrängten Luft in konzentrierte Schwefelsäure eintauchte.

Ausführung der Bestimmung. Das gelbe Fluorid in der Glasvorlage wurde in ca. 38° warmer Schwefelsäure zusammengeschmolzen und in das Dampfdichte-Platingefäß gegossen. Das Gewicht der Substanz wurde im abnehmbaren Warteraum festgestellt, damit event. aus dem Platingefäß entwichenes Fluorid später zurückgewogen werden konnte. Nachdem noch kurze Zeit die Konstanz der Einstellung des Apparates kontrolliert worden war, wurde der große Glashahn geöffnet, durch dessen Bohrung das Gefäß mit der Substanz in den Kolben fiel. Die Luftverdrängung begann sofort und hörte nach einiger Zeit ganz plötzlich auf. Das Ergebnis einer Bestimmung war folgendes:

Die Substanzmenge betrug 0,3793 g und lieferte 28,3 ccm Gas bei 22° Zimmertemperatur und einem Barometerstand von 747,2 mm. Nach der Formel:

$$V_0 = \frac{V \cdot B}{760 \cdot (1 + \alpha t)},$$

wobei α der lineare Ausdehnungskoeffizient des Glases mit 0,00367 angenommen ist, berechnet sich

$$V_0 = 25,745 \text{ ccm}$$

die Dampfdichte, bezogen auf die Luft ist

$$\frac{0,3793}{25,745 \cdot 0,001293} = 11,4.$$

Das Molokulargewicht ist:

$$\frac{0,3793 \cdot 22400}{25,745} = 330.$$

Theoretischer Wert des Octafluoridmoleküls = 343.

Eigenschaften des Osmiumoctafluoriddampfes.

Um das Verhalten des Osmiumoctafluoriddampfes gegenüber anderen Elementen festzustellen, wurde so verfahren, daß aus jeder Gruppe des periodischen Systems ein oder mehrere Elemente der Einwirkung des Dampfes ausgesetzt wurden. Zu diesem Zwecke waren die Elemente in Blech- oder Drahtform in ein langes, aufs peinlichste getrocknetes Glasrohr geschlossen, und zwar in der Reihenfolge, die sich ergab, wenn man die voraussichtlich am intensivsten reagierenden Elemente an das Ende des Rohres brachte und die in bezug auf Fluoriddämpfe edelsten an den Anfang. Das Platinrohr, in dem sich das Fluorid befand, wurde auf -80° abgekühlt und ein durch Phosphorpentoxyd getrockneter langsamer Stickstoffstrom, der, um etwaige Spuren von Sauerstoff zu entfernen, über glühendes Kupfer geleitet wurde, durch das Rohr getrieben, damit das zurückgebliebene elementare Fluor verdrängt würde. Hierauf schloß ich das Glasrohr, in dem sich die Elemente befanden an und leitete einen langsamen Strom des Fluorides hindurch, wobei die Temperatur des Platinrohres allmählig wieder auf Zimmertemperatur und später auf ca. 40° gesteigert wurde.

Nachdem der Fluoriddampf einige Minuten das Rohr durchströmt hatte, zeigte sich bei fast allen Elementen das Aussehen verändert. Kupfer, Silber, Platin, Gold behielten in der Kälte ihren Metallglanz, verfärbten sich aber beim langsamen Erhitzen und überzogen sich mit einer schwarzen Schicht, die von einem niederen Osmiumfluorid, einfach „Osmiumfluorür“ genannt, zuweilen daneben auch von etwas Osmium herrührte. Das Gold selbst war nicht angegriffen, wohl aber das Silber, an dem sich mit Sicherheit das Entstehen von Fluorsilber nachweisen ließ. Die Bildung von Kupferfluorür ließ sich

nicht feststellen; dagegen entstand beim Eintragen des Kupfers in Wasser eine schwach violette Lösung, die von einer kolloidal verteilten Osmiumverbindung herrührte.

Zink, Quecksilber, Chrom, Aluminium reagierten langsam, indem sie sich oberflächlich mit einer grauen bis schwarzen Haut überzogen, die von Osmium oder einem später zu erwähnenden niederen Fluoride herrührten. Das Entstehen der Fluorverbindungen dieser Elemente konnte nicht nachgewiesen werden.

Stärker angegriffen wurden Nickel, Zinn, Eisen, Mangan, Magnesium, die alle mit dem Osmiumfluorid-dampf schon in der Kälte reagierten und Osmium oder Osmiumfluorür ausschieden. Außerdem konnten auch bei Nickel und Zinn die Fluorverbindungen in ihren wässrigen Lösungen festgestellt werden.

Noch intensiver machte sich die Reaktion bei Blei und Silicium bemerkbar. Blei hatte sich mit einer dicken schwarzen Kruste überzogen, die teilweise von Osmium teilweise von niederem Osmiumfluorid herrühren mochte.

Zu den gegen Osmiumfluoriddämpfe empfindlichsten Substanzen gehörten Antimon, Arsen und gelber Phosphor, von denen die beiden ersten flüchtige Fluoride gaben, die mit aller Deutlichkeit nachgewiesen wurden und die auch in ihrer Umgebung eine Ausscheidung von schwarzem Osmiumfluorür veranlaßten.

Schwefel und gelber Phosphor wurden sofort schwarz. Roter Phosphor begann erst in der Wärme zu reagieren. Eine Einwirkung auf Kohlenstoff und Jod konnte nicht konstatiert werden.

Der Octafluoriddampf löst sich in Wasser farblos, doch ist die Lösung mehr oder weniger stark hydrolysiert, denn die Lösung riecht nicht mehr nach Osmiumoctafluorid, sondern nach Osmiumtetroxyd.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Dampf ebenfalls farblos. Auch diese Lösung riecht schwach nach Osmiumtetroxyd.

Der Dampf des Fluorides zeigt, wie eben beschrieben, eine große Tendenz, sich an allen Metallen und Nichtmetallen, ganz besonders aber an organischen Substanzen zu zersetzen, indem sich niedere Fluoride bilden, wie Osmiumhexafluorid, Osmiumtetrafluorid oder Osmiumdioxid und elementares Fluor. Um nun über die Zersetzlichkeit des Dampfes ein anschaulicheres Bild zu erhalten, stellte ich folgenden Versuch an:

Über das Platinrohr, in dem sich das Osmiumfluorid nach beendigter Fluorierung vorfand, wurde ein gewöhnlicher Liebig'scher Kühlermantel geschoben, der auf der einen Seite mit einer Kupferrohrspirale in Verbindung stand, die durch Heizen mittelst Bunsenbrenners das den Kühler durchlaufende Wasser auf eine Temperatur von ca. 55° brachte. An das starke Platinrohr war ein dünneres angedichtet, das in einem Aluminiumblockofen auf beliebige Temperatur erhitzt werden konnte. Nun wurde mittelst der angegebenen Vorrichtung das ganze Fluorierrohr und somit die Substanz auf ca. 55° erwärmt, während am anderen Ende des Platinrohres Stickstoff, der frei von Sauerstoff war, und außerdem eine Schwefelsäurewaschflasche und einen Blasenähler passierte, eingeleitet wurde. Der Aluminiumblockofen wurde zunächst auf die Temperatur von 200° gebracht; zugleich führte ein langsamer Stickstoffstrom die Dämpfe des Fluorides mit sich. Am Ende des dünnen Rohres wurde die Farbe des austretenden Dampfes gegen einen weißen Schirm beobachtet; sie war anfangs weiß, weshalb ich die Temperatur sprunghaft steigerte. Bei 225° trat mit Beginn des Ausströmens eine Veränderung der Farbe des Fluorid-

dampfes nach grau hin ein, die aber im nächsten Moment wieder in weiß überging. Diese Erscheinung dauerte an bis 400° ; von da ab ging die anfänglich graue Farbe des Dampfes nicht mehr in weiß über, sondern blieb grau und wurde bei ca. 460° dauernd grauschwarz. Der Dampf des Fluorides zeigte eine mit Zunahme der Temperatur gesteigerte Zersetzlichkeit bei Auftreffen auf Glas und siliciumhaltige Gegenstände; desgleichen wurden organische Substanzen, wie Papier, vom heißen Fluoriddampf augenblicklich geschwärzt. Der oben erwähnte Vorgang der Veränderung der Farbe von grau in weiß konnte veranlaßt sein durch Osmiumhexafluoriddampf, der durch die feuchte Luft zu Osmiumtetroxyd, Osmiumdioxyd und Flußsäure zersetzt wurde. Der Dampf des Osmiumoctafluorides wurde ferner in einem Glasgefäß, das mit eingeschmolzenen Platinelektroden versehen war, dem elektrischen Funken eines Induktionsapparates ausgesetzt. Es zeigte sich alsbald, daß ebenfalls eine Schwärzung der Gefäßwände eintrat, so daß die Zersetzlichkeit des Fluoriddampfes durch den elektrischen Funken ebenfalls konstatiert war.

b) Osmiumhexafluorid.

Das Osmiumhexafluorid entsteht nach den gemachten Erfahrungen stets zu geringem Prozentsatz mit bei der Darstellung des Octafluorides. Ich erhielt das Osmiumhexafluorid wiederholt als braungrüne Substanz, die aber meist durch eine andere verunreinigt war und sich daher in halbflüssigem Zustande befand. Zweimal gelang es, eine schöne grüne und vollständig trockene Substanz zu isolieren, die, wie die später angeführte Analyse besagte, aus reinem Osmiumhexafluorid bestand. Ich verfuhr bei der Gewinnung der oben erwähnten Substanz wie folgt:

Darstellung. Etwa 2 g Osmium aus Osmiumtetroxyd wurden in der bei der Darstellung des Osmiumoctafluorides 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 Art und Weise abdestilliert und die Vorlage gewechselt. Um ganz sicher zu gehen, daß die letzten Spuren des Octafluorides, sowie stets vorhandenes Osmiumtetroxyd aus dem Rohr entfernt waren, wurde das ganze Rohr durch Aluminiumblocköfen 1—2 Stunden lang auf 50° erwärmt, während der Druck im Innern auf etwa 20 mm Quecksilber gehalten wurde. Das Octafluorid sowie das Osmiumtetroxyd destillierten in die Vorlage, während das schwerer flüchtige Osmiumhexafluorid sich dicht hinter dem Ofen im kälteren Teil des Rohres, da, wo das weite Rohr in das enge Röhrchen übergang, festsetzte. Eine geringe Menge wurde auch als hellgrüner Anflug im oberen Teile der Glasvorlage sichtbar, jedoch konnte das gesamte Hexafluorid nicht in der Glasvorlage aufgefangen werden, da die Siegellackverbindungen weit unterhalb der Temperatur, bei der das Osmiumhexafluorid flüchtig ist, schmolzen. Ich verzichtete daher auf diese Art der Gewinnung und beschränkte mich, nachdem das Platinschiffchen aus dem Rohr entfernt war, darauf, das Fluorid zu gewinnen, indem ich es durch Stoßen mit einem starken Platindraht von den Wandungen des Rohres entfernte und in einem untergehaltenen Gefäß auffing, oder das Rohr senkrecht einspannte und den unteren Teil desselben mit dem Bunsenbrenner erwärmte, so daß das Fluorid im Innern schmolz und ausfloß.

Dies so erhaltene Fluorid ist zu ca. 50% verunreinigt mit Osmiumtetroxyd und Osmiumdioxid.

Das leider nur zweimal rein erhaltene Produkt, dessen Analyse die Formel OsF_8 ergab, bestand aus fest verwachsenen grünen Kriställchen, die hygroskopisch und in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelviolettroter Farbe löslich waren. Auf der Haut rief es sofortige Schwarzfärbung hervor. Sein Schmelzpunkt lag oberhalb 50° und unterhalb 120° . Eine genauere Bestimmung war nicht möglich, da das Schmelzröhrchen sich schon unterhalb 50° zu schwärzen begann.

Die Bestimmung der Siedetemperatur und die Aufstellung einer Dampfdruckkurve wie beim Osmiumoctafluorid stießen aus zwei Gründen auf Schwierigkeiten.

Erstens verstopfte sich bei den benutzten Heizflüssigkeiten, Paraffinöl oder konzentrierte Schwefelsäure, das Kapillarröhrchen des Platindampfdruckgefäßes wiederholt, so daß im Innern ein weit höherer Druck herrschte, als wie derjenige, den man mit dem Manometer ermitteln konnte, und zweitens war der Moment des Siedens, bei dem die Blasenbildung im Dampfdruckgefäß spontan zunahm, insofern nicht zu erkennen, als ähnlich dem Siliciumtetrafluorid der Dampf innerhalb eines braunen Schlauches von Osmiumdioxyd entwich. Ich begnügte mich daher, die Siedetemperatur des Fluorides ungefähr zu ermitteln. Sie lag, verschiedenen Versuchen zufolge, bei Atmosphärendruck zwischen 202° und 205° .

Sonstiges Verhalten. Ebenso wie durch Schwefelsäure wird das Osmiumhexafluorid auch durch Wasser zersetzt. Es bildet sich schwarzes Osmiumdioxyd, das sich ausscheidet, und Osmiumtetroxyd neben Flußsäure, die sich lösen. Der Dampf des Osmiumhexafluorides wird an feuchter Luft deshalb grau und färbt (im Gegensatz zu demjenigen des Osmiumoctafluorides) alle Gegen-

stände, die nicht vollkommen trocken sind, insbesondere die Haut sofort und sehr dauerhaft schwarz. Die schon erwähnte dunkelviolettrote Farbe der Lösung des Osmiumhexafluorides in konzentrierter Schwefelsäure scheint durch die disperse Verteilung des entstandenen Osmiumdioxyds veranlaßt zu sein. In Natronlauge löst sich das Fluorid mit gelbroter Farbe ähnlich derjenigen, die man an Natriumhexachloroosmiatlösungen beobachtet.

Analyse. Die Analyse des Hexafluorides wurde nach derselben Methode durchgeführt wie diejenige des Octafluorides, und es wird der Gang der Analyse in einem späteren Kapitel ausführlich beschrieben werden. Sie ergab folgende Daten:

A. Osmiumbestimmung.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Filterrohr} + \text{Os} & = & 24,1196 \text{ g} \\
 \text{„} \quad \text{leer} & = & 23,9802 \text{ g} \\
 \hline
 & & 0,1394 \text{ g Os.}
 \end{array}$$

Ein Teil des ausgeschiedenen Dioxydes haftete an der Wandung der Platinschale und wurde als solches mit in Rechnung gezogen.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Platinschale} + \text{OsO}_2 & = & 46,0622 \text{ g} \\
 \text{„} \quad \text{leer} & = & 46,0576 \text{ g} \\
 \hline
 & & 0,0046 \text{ g OsO}_2 \\
 & & \text{entspricht } 0,0039 \text{ g Os.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 0,1394 \text{ g Os} \\
 0,0039 \text{ g Os} \\
 \hline
 0,1433 \text{ g Os.}
 \end{array}$$

Einwage: 0,23089 g Fluorid

62,14 % Os.

B. Fluorbestimmung.

Platintiegel + CaF ₂	=	21,4654 g
„	leer	= 21,2898 g
		0,1756 g CaF ₂
in 250 ccm Filtrat:		0,0040 g CaF ₂
		0,1796 g CaF ₂
		entspricht 0,0873 g F ₂ .
Einwage:		0,23089 g Fluorid
		37,86 % F.

Substanz- menge	Os	F ₂	Gefunden		Berechnet	
			% Os	% F	% Os	% F
0,23089 g	0,1433	0,0873	62,14	37,86	62,62	37,38

Wertigkeitsstufe. 38 ccm der alkalischen Fluoridlösung, entsprechend 0,0417 g obigen Fluorids, wurden mit ebensoviel konzentrierter Schwefelsäure angesetzt, hierauf mit $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganat auf schwachrosa titriert. Nach Verdünnen der Lösung und Zusatz von 10 % iger Jodkalilösung wurde mit $\frac{n}{100}$ Thiosulfat zurücktitriert. Da die konzentrierte Schwefelsäure selbst Kaliumpermanganat verbrauchte, brachte ich stets eine diesbezügliche Korrektur an. Ferner wurde, da, um eine deutliche Rosafärbung hervorzurufen, stets eine geringe Menge Permanganat zuviel zugegeben wurde, dieselbe bei der Berechnung in Abzug gebracht.

Verbrauch an $\frac{n}{100}$ KMnO ₄	=	26,00 ccm
„	für H ₂ SO ₄	= 00,50 „
„	„ Übertitrieren	= 00,20 „
		0,1796 g CaF ₂
		$\frac{n}{100}$ KMnO ₄ = 25,30 ccm.

Nach Zusatz der Jodkalilösung Rücktitration mit $\frac{n}{100}$ Thiosulfat.

Verbrauch an $\frac{n}{100}$ Thiosulfat = 50,81 ccm. 1 Mol. Os entsprechen 4 Mol. J. $50,81 : 4 = 12,7$.

Da 25,3 ccm $\frac{n}{100}$ Permanganat verbraucht wurden, um das sechswertige Osmium in achtwertiges zu überführen, sind von der Maximalvalenz demnach $25,3 : 12,7 = 1,99$ Wertigkeiten abzuziehen.

Das Fluorid ist demnach sechswertig und die Bestimmung der Wertigkeit in Einklang mit dem Ergebnis der Analyse.

c) Osmiumtetrafluorid.

Außer den früher genannten höheren Fluorverbindungen des Osmiums gelang es auch in zwei Fällen ein Osmiumfluorid zu erhalten, das vier Fluoratome im Molekül vereinte.

Zur Darstellung dieser Verbindung benutzte ich ein Osmium, das durch Reduktion von Dioxyd bei Rotglut erhalten worden war. Die letztere Verbindung wurde, wie in einem früheren Kapitel eingehend geschildert, aus reinem Tetroxyd gewonnen. Außer diesem minderreaktionsfähigen Osmium konnte auch das sehr reaktionsfähige Metall verwandt werden, welches man durch Reduktion bei niederer Temperatur erhielt; nur durfte in letzterem Falle nicht mehr Wärme zugeführt werden, als gerade nötig war, um die Reaktion in Gang zu halten.

Die Anordnung der Apparatur bei der Darstellung des Tetrafluorides war dieselbe wie bei der Darstellung des Osmiumoctafluorides oder Osmiumhexafluorides. Das Osmiummetall wurde zunächst, ohne von außen Wärme zuzuführen, dem Fluorstrome ausgesetzt. Es trat eine geringe Selbsterwärmung auf, die aber nicht ausreichte, um die Reaktion in Gang zu erhalten. Die Temperatur der Substanz wurde nun durch direktes Erhitzen mit der

Gasflamme auf ca. 300° erhöht und nach ca. $\frac{1}{4}$ stündigem Fluorieren erkalten gelassen. Das Abdestillieren von etwa entstandenem flüchtigen Fluorid wurde, wie beim Osmiumoctafluorid beschrieben, bei einer Temperatur von $+50^{\circ}$ und einem Druck von $\frac{1}{2}$ Atm. im Innern der Apparatur vorgenommen, wobei ein langsamer Stickstoffstrom durch das Rohr geleitet wurde. Im Laufe einer $\frac{3}{4}$ Stunde waren in die Vorlage nur Spuren von einem flüchtigen Fluorid übergegangen, dagegen war nach Entfernen des Platinschiffs aus dem Rohr in ersterem ein schwarzes Fluorid zurückgeblieben, das im Wasser löslich war. Ein Teil des Schiffcheninhalts, wahrscheinlich nicht angegriffenes Osmium oder Osmiumdioxid, blieb als unlöslicher Bestandteil zurück. Die Lösung reagierte sauer und enthielt, wohl infolge einer teilweisen hydrolytischen Spaltung des Tetrafluorids, etwas mehr Fluor, als dem Verhältnis $\text{Os}:\text{F} = 1:4$ entsprach¹.

Analyse. Die Lösungen des Osmiumtetrafluorids wurden erst mit $\frac{n}{100}$ Permanganat oxydiert und dann nach Zugabe von Jodkalilösung mit $\frac{n}{100}$ Thiosulfat zurücktitriert. Es wurden hierbei stets fast dieselben Mengen beider Lösungen verbraucht; z. B. 105,7 ccm $\frac{n}{100}$ Thiosulfat nach 104,9 ccm $\frac{n}{100}$ Permanganat und die Vierwertigkeit des gelösten Osmiums war damit erwiesen; aber die gewichtsanalytische Bestimmung von Osmium und Fluor nebeneinander führte in zwei Fällen zu recht verschiedenem Ergebnis. In einer Lösung fand ich das Verhältnis $\text{Os}:\text{F} = 1:4,1$, in einer anderen aber $1:5,9$. Da festgestellt war, daß das im letzten Fall verwandte Ausgangsmaterial Alkali enthalten hatte, war die höhere

¹ Osmiumdioxid, 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.

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

An dieser Stelle möchte ich noch auf die Wahrscheinlichkeit des Bestehens von Doppelsalzen des Tetrafluorids aufmerksam machen.

Doppelsalze. Wenn man die obenerwähnte alkalische Lösung des Tetrafluorids auf dem Wasserbade eindampfte, kristallisierte ein gelbgefärbtes Salz in Octaedern, Tetraedern und Rhombendodekaedern, das sich aus wenig Wasser umkristallisieren ließ. Die Menge des Salzes war leider zu gering, um eine Analyse zu ermöglichen. Man kann jedoch dem Aussehen und der Löslichkeit zufolge annehmen, daß hier ein Salz von der Formel Na_2OsF_6 vorlag.

Auch vom Osmiumoctafluorid scheint es sehr beständige komplexe Fluoride zu geben.

Bei einer Fluorierung, bei der geglühtes, aus Osmiumtetroxyd durch Reduktion gewonnenes Osmium verwandt wurde, wurde beobachtet, daß nach dem Abdestillieren der flüchtigen Fluoride im Platinschiff ein weißes Pulver zurückgeblieben war. Dieses war in Wasser mit gelblicher Farbe vollständig löslich. Gab man zu dieser Lösung Natronlauge, so trat eine intensive Ozonentwicklung auf, die wahrscheinlich auf Bildung eines Alkaliperfluorides zurückzuführen war. Bei der ebenerwähnten Darstellung des Osmiums aus dem Tetroxyd wurde letzteres durch Alkohol in verdünnter Natriumcarbonatlösung in Osmiumdioxyd gespalten. Dieses Alkali war wahrscheinlich nicht gut ausgewaschen worden und gab Anlaß zur Bildung eines Doppelfluorides. Die oben erwähnte gelbe Lösung des Komplexfluorides schied im Gegensatz zum Octafluorid nach Zugabe von Hydrazinhydrat auch in der Wärme kein Osmiumdioxyd ab. Erst beim Kochen der

Lösung mit Alkohol und Hydrazinhydrat trat die vollständige Abscheidung des Osmiumdioxides ein.

Durch dieses Zufallsergebnis ermutigt, beschickten wir bei einer der Darstellungen des Osmiumoctafluorids ein Schiffchen mit einem innig verriebenen Gemisch von Osmiumpulver und Fluorkalium im Verhältnis von Os : 2KF. Das Ergebnis dieser Fluorierung war, daß zwei Salze nebeneinander entstanden waren, von denen das eine sich in Wasser farblos löste und, wie schon früher beobachtet, nach Zusatz von Natriumhydroxyd Ozon entwickelte, das andere sich aber mit brauner Farbe in Wasser löste.

Beim gelinden Erhitzen der trockenen Substanz ging das erste Salz in ein anderes von schwarzbrauner Farbe über, wobei Osmiumtetroxyd entwich. Das erhitzte Gemisch beider Salze wurde in Wasser gelöst und gab auf Zusatz von konzentrierter Chlorkaliumlösung sofort einen braunflockigen Niederschlag, der sich aus wenig heißem Wasser umkristallisieren ließ und unter dem Mikroskop die Beimengung eines anderen weißen Salzes, wahrscheinlich K_2SiF_6 zeigte. Ich versuchte nun durch trockenes Erhitzen des Gemisches zu dem braunen Produkt zu gelangen, das ich schon früher erhalten hatte und als K_2OsF_6 angesprochen hatte. Zu diesem Zweck wurde das Gemisch der beiden Salze im Platinrohr unter Einleiten von Kohlendioxyd auf 24° erhitzt, nachdem durch einen Vorversuch festgestellt worden war, daß bei der ebengenannten Temperatur diese Umwandlung vor sich ging. In der gekühlten Vorlage zeigten sich alsbald Kristalle von Tetroxyd. Während des Erhitzens wurde das Salz öfters dem Schiffchen entnommen und im Mörser verrieben, damit die Umwandlung des weißen Salzes in das braune gleichmäßig vor sich ging.

Leider führte dieser Versuch nicht zum Ziele. Das

entstandene schwarzbraune Salz ging zu einem kleinen Teil mit intensiv brauner Farbe in Lösung, hinterließ aber sogleich einen erheblichen Rückstand von Osmiumdioxyd. Nach dem Trennen der Lösung vom Rückstand versuchte ich, dieselbe im Vakuum in der Platinschale einzudampfen, jedoch mit dem Ergebnis, daß alles Osmium als Oxyd abgeschieden wurde, noch ehe die Lösung eine größere Konzentration erreicht hatte. Es handelte sich ohne Zweifel um eine braun gefärbte kolloidale Osmiumdioxydlösung.

Dampfdruck des Osmiumtetroxyds.

Gelegentlich der Darstellung des Osmiumhexafluorids zum Zwecke der Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes erhielt ich bei einem Versuch große Mengen von Osmiumtetroxyd, das sekundär durch Eindringen von Wasser in das Fluorierrohr entstanden war. Es war daher von Interesse, den Siedepunkt und Schmelzpunkt des Osmiumtetroxyds, der bis dahin anscheinend noch nicht bekannt war, festzustellen, um zu erfahren, ob dieses als Verunreinigung in den Fluoriden vorhanden und deren Siede- bzw. Schmelzpunkte beeinträchtigen konnte.

Ich erhielt mit demselben Apparat, mit dem der Dampfdruck des Osmiumoctafluorids bestimmt worden war, nachstehende Werte:

Temperatur	Druck
95°	275,0
115°	482,0
125°	640,4
135°	779,0

III. Teil.

Analytisches.

Von allen bekannten analytischen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Osmiums kamen die von Seubert zu seinen Atomgewichtsbestimmungen benutzte Methode, der Reduktion des Oxydes zum Metall im Wasserstoffstrom, in Anwendung. Die in früheren Kapiteln erwähnten Analysen wurden nach den Erfahrungen ausgeführt, die Ruff und Bornemann¹ bei der Bestimmung von Osmium neben Chlor gesammelt hatten.

Osmium. Die zu analysierende Substanz wurde in einem einseitig geschlossenen Platinwägerohr, was mit einem verplatinieren und eingeschliffenen Kupferstopfen verschlossen werden konnte, zur Wägung gebracht. Hierauf wurde der Stopfen abgenommen, samt dem Röhrchen mit Substanz in einen mit wenigen Kubikzentimetern verdünnter Natronlauge beschickten Standzylinder mit gut eingeschliffenem Glasstopfen und unter Vermeidung von Fluoriddampfverlust gelegt und der Zylinder schnell geschlossen. Das Fluorid ging nun unter Zischen in Lösung. Das Gefäß wurde nicht eher geöffnet, als bis die letzten Spuren Rauch verschwunden waren. In einer gewogenen Platinschale wurde die beim Octafluorid gelb, beim Hexafluorid rot gefärbte, stark alkalische Lösung mit Salzsäure etwas abgestumpft und

¹ Z. a. Ch. 65, 429 (1910).

als Reduktionsmittel ein Tropfen Hydrazinhydrat zugesetzt. Es hatte sich nämlich im Laufe der Analysen gezeigt, daß die Abscheidung des Osmiumdioxydes bei Verwendung von Alkohol oder Formaldehyd als Reduktionsmittel nicht vollständig vor sich ging, was an dem Umstand zu erkennen war, daß die Lösung nach dem Filtrieren des Osmiumdioxydniederschlages noch gefärbt war: es trat hier beim weiteren Konzentrieren derselben deutlich in Erscheinung. Eine glattere Zersetzung des Fluorides gelang wie folgt:

Die Lösung wurde auf dem Wasserbad etwas eingengt, wobei sie jedoch immer schwach alkalisch gehalten wurde, was durch Zusatz von etwas Phenolphthaleinlösung leicht sichtbar gemacht werden konnte. Auf Zusatz eines Tropfens Hydrazinhydrat färbte sich die Lösung dunkel und die Abscheidung des Osmiumdioxydes trat sofort ein. Das Erhitzen auf dem Dampfbade wurde nun noch zwei Stunden fortgesetzt, das verdampfte Wasser immer ersetzt, bis sich das Dioxyd schwammig zusammengeballt hatte und somit leicht filtrierbar war. Hierauf wurde die Lösung genau neutral noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, dann durch ein mit ausgeglühtem Asbest beschicktes Filtrierrohr filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, bis die Chlorionenreaktion ausblieb. Das Trocknen und Reduzieren des Osmiumdioxydes geschah, indem das zu diesem Zweck besonders lange Filterrohr mit durchbohrtem Stopfen versehen wurde, durch den mittelst Phosphorpentoxyd getrocknetes, sauerstoffreies Kohlendioxyd eingeleitet wurde, wobei die Temperatur des Aluminiumblockofens, in dem sich das Rohr befand, innerhalb einer Stunde 100° nicht übersteigen durfte. Die Reduktion des Oxydes zu Metall wurde nun allmählich eingeleitet, indem dem

Kohlendioxydstrom geringe Mengen Wasserstoff beigemischt wurden, und zwar im Verhältnis: Kohlendioxyd zu Wasserstoff wie 4:1. Langsam wurde nun die Temperatur auf 250° gesteigert, wobei allmählich auch die Wasserstoffmenge vergrößert wurde, bis sich das Verhältnis umdrehte. Das Ende der Reduktion wurde daran erkannt, daß sich im Filterrohr keine Wassertröpfchen mehr zeigten. Hierauf wurde kurze Zeit mit offener Flamme bis auf Rotglut im reinen Wasserstoffstrom erhitzt und im Kohlendioxydstrom erkalten gelassen und gewogen.

Der Grund für das langsame Ansteigen der Temperatur beim Trocknen und Reduzieren sowie für die geringe Wasserstoffkonzentration des reduzierenden Gasgemisches im Anfang findet in dem Umstand seine Begründung, daß bei einem schnellen Erhitzen des Dioxydes dieses sein Hydratwasser unter Zerstäubung der Substanz verliert. Als dieser Umstand noch nicht hinreichend bekannt war und die Temperatur bei einer Bestimmung etwas plötzlich gesteigert wurde, ging der obengenannte Vorgang explosionsartig vor sich, so daß die gesamte Apparatur zu Glasstaub zertrümmert wurde und der Aluminiumblockofen einige Meter weit geschleudert wurde.

Um ganz sicher zu sein, daß die ganze Substanz auf dem Filter aus Osmium bestand, wurde verschiedene Male der Inhalt des Filterröhrchens im Sauerstoffstrom, dem etwas Salpetersäuredämpfe beigemischt waren, als Tetroxyd verflüchtigt. Es blieb dann immer ein ganz geringer schwarzer Rückstand, der aus minimalen Mengen Platin, vermischt mit etwas Siliciumdioxyd, bestand, wegen seiner geringen Mengen aber nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

Fluor. Das Filtrat von Osmiumdioxyd enthielt alles Fluor an Alkali gebunden; die Bestimmung des Fluors

in der Wäageform des Calciumfluorides machte daher keine Schwierigkeiten.

Wertigkeitsstufe. Zur Bestimmung derselben wurden die Osmiumlösungen erst durch Titration mit $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganat zu achtwertigem Osmium oxydiert, dann zur Bestimmung ihres Osmiumgehaltes nach Zugabe von Jodkali durch Titration mit $\frac{n}{100}$ Thiosulfat zu vierwertigem Osmium reduziert. Der zweite Teil des Verfahrens enthielt die titrimetrische Bestimmung des Osmiums nach Klobbie¹; der erste bildete eine Ergänzung zu der von Ruff und Bornemann² ausgearbeiteten titrimetrischen Bestimmung des Osmiums und Osmiumdioxydes nach der Permanganatmethode. Bei den Osmiumfluoriden führte die Titration mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu weinrot gefärbten Lösungen, die noch Permanganat verbrauchten und so das Ende der Oxydation zu achtwertigem Osmium schwer erkennen ließen. Diese störende Zwischenfarbe wurde vermieden durch Arbeiten in sehr stark schwefelsaurer und warmer Lösung. Diese Methode war zwar nur auf 2% genau, reichte aber vollständig aus, um den Oxydationsgrad zu bestimmen. Die Ausführung war wie folgt:

Oxydation. In einem verhältnismäßig hohen, mit gut eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Standzylinder wird eine abgemessene Menge der alkalischen Lösung des Fluorides mit dem gleichem Volumen konzentrierter Schwefelsäure mittelst einer Pipette unterschichtet. Der Zylinder wird hierauf zur Vermeidung von Osmiumtetroxydverlusten geschlossen und die Flüssigkeit durch Schwenken gemischt. Es tritt eine starke Wärme-

¹ Kon. Akad. van Wetensch. 1898, 551.

² Z. a. Ch. 65, 439 (1910).

entwicklung ein. Nachdem man etwas abkühlen gelassen hat, gibt man $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganat hinzu, schließt das Gefäß und schwenkt um. Die Lösung färbt sich erst braun, wird aber bei erneutem Zusatz von Kaliumpermanganat allmählich wieder heller; gegen Ende der Titration verlangsamt sich die Geschwindigkeit des Entfärbens der Lösung immer mehr. Hierauf setzt man abermals konzentrierte Schwefelsäure zu, und zwar die einhalbfache Menge der zugesetzten Kaliumpermanganatlösung und titriert zu Ende; dieser Zeitpunkt ist dann erreicht, wenn die rosa Farbe der Lösung mindestens 3 Minuten bestehen bleibt.

Rücktitration. Will man in derselben Lösung die gesamte Menge des Osmiums bestimmen, so verfährt man nach Klobbie, indem man ca. 50 ccm einer 10 % igen Jodkalilösung hinzufügt (es tritt sofort eine grüne Verfärbung der Lösung auf) und nun mit $\frac{n}{100}$ Thiosulfat zurücktitriert. Das Fortschreiten der Reaktion erkennt man, indem man die Tüpfelprobe nach jeder Zugabe von Thiosulfat ausführt, wobei Stärkelösung als Indikator dient.

Beispiele für diese Methode wurden schon in früheren Kapiteln angeführt. Bei dieser Art der Ausführung, die zu recht brauchbaren Resultaten führte, indem bei dem großen Schwefelsäureüberschuß (wahrscheinlich infolge Auftretens von Perschwefelsäure) die schon erwähnte Zwischenfarbe nicht auftrat, ist besonders darauf zu achten, daß der Deckel des Gefäßes außer beim Titrieren stets verschlossen bleibt zur Vermeidung von Osmiumtetroxydverlusten; ferner muß nach Zugabe der 10 % igen Jodkalilösung die Rücktitration mit Thiosulfat sogleich erfolgen, da nach längerem Stehen (bei einem Versuch titrierte ich erst am darauffolgenden Tag zurück) mit

Stärkelösung keine Blaufärbung auftritt, wahrscheinlich infolge Bildung einer Komplexverbindung des Jods mit dem Osmium oder durch Übergang des J' in das JO'_3 .

Man führt am besten jedesmal mindestens zwei Titrationen aus und ermittelt bei der ersten Bestimmung die gesamte nötige Menge an $\frac{n}{100}$ Kaliumpermanganat, die man dann bei der zweiten Titration auf einmal zugebt und so Verluste an Osmiumtetroxyd vermeidet.

IV. Teil.

Zusammenfassung.

Das Osmium bildet mit elementarem Fluor drei Fluoride: Osmiumoctafluorid, Osmiumhexafluorid und Osmiumtetrafluorid, von denen das erstere im kräftigen Fluorstrom bei Verwendung eines reaktionsfähigeren Osmiums und bei ca. 250° als Hauptprodukt entsteht, während das Osmiumhexafluorid als Nebenprodukt auftritt.

Das Tetrafluorid bleibt mit unverändertem Osmium vermischt immer dann im Schiffchen zurück, wenn die Fluorierung eine unvollständige ist, sei es, daß die Temperatur niedrig oder das verwendete Osmium weniger reaktionsfähig ist.

Von diesen drei Fluoriden wurden nach Möglichkeit die chemischen und physikalischen Eigenschaften ermittelt, ferner Schmelzpunkt und Dampfdruck vom Osmiumtetroxyd, das bei der Darstellung des Osmiumhexafluorids störend stets mit auftrat.

Von analytischen Methoden wurden eine gravimetrische zur Bestimmung des Osmiums neben Fluor und eine titrimetrische zur Bestimmung der Wertigkeit des Osmiums in seinen Fluorverbindungen mitgeteilt.

Vorstehende Arbeit wurde in den Jahren 1911—1912
im Anorganischen und Elektrochemischen Laboratorium
der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig angefertigt.

An dieser Stelle sei es mir erlaubt,

Herrn Professor Dr. Otto Ruff

meinen herzlichsten Dank für die Anregung zu dieser
Arbeit, sowie für seinen Rat und seine, keine Kosten
scheuende Opferwilligkeit auszusprechen.

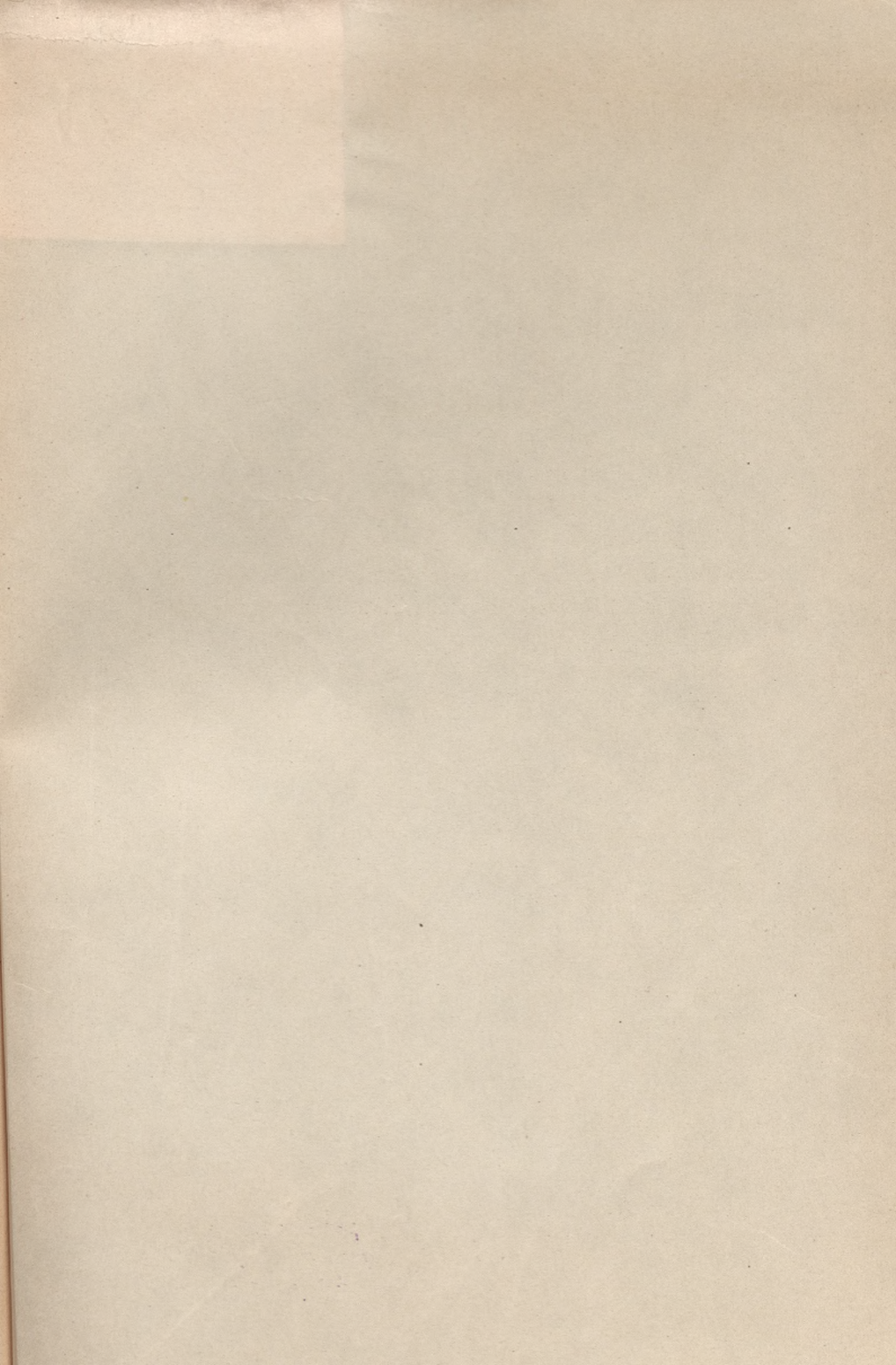


Lebenslauf.

Am 14. August 1884 wurde ich, Friedrich Wilhelm Tschirch, Sohn des Kaufmanns Felix Tschirch und dessen Ehefrau Margarete, geb. Eckardt, in Gera, geboren. Ich gehöre gleich meinen Eltern der evangelisch-lutherischen Konfession an. Ich besuchte das fürstliche Gymnasium und das Realgymnasium in Gera. Ostern 1903 verließ ich die Schule, um mich dem Studium des Maschinenbaufaches zu widmen. Zu diesem Zweck arbeitete ich ein Jahr in den Werkstätten der Maschinenfabrik von Moritz Jahr, Gera, hierauf ein halbes Jahr auf dem Zeichenbureau ebendasselbst und ein Vierteljahr in der Automobilfabrik von Richard & Hering in Ronneburg, Sachsen-Altenburg. Ostern 1905 wurde ich an der Kgl. Gewerbeakademie zu Chemnitz auf Grund einer bestandenen Aufnahmeprüfung aufgenommen und trat, da ich meinen Entschluß, Maschineningenieur zu werden, geändert hatte, der Abteilung für technische Chemie bei. Im Oktober 1908 erlangte ich das Reifezeugnis dieser Anstalt.

Von Oktober 1908 bis Juli 1909 besuchte ich die Technische Hochschule zu Charlottenburg. Vom Oktober desselben Jahres an setzte ich meine Studien an der Kgl. Techn. Hochschule in Danzig fort, legte im Oktober 1910 die Vorprüfung und im Juni 1913 die Hauptprüfung ebendasselbst ab.





BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

38496

Politechniki Gdańskiej