

Количественное определение осмия в различных его соединениях.

Э. Фрицман.

За последние два десятилетия предложено много методов определения осмия. Все аналитические методы определения этого элемента распадаются на две группы.

I. *Весовое определение*. Оно сводится всегда к взвешиванию металлического осмия. Отделение его от других металлов основано на летучести соединения, четырехокиси осмия, и производится путем перегонки последнего из смеси анализируемого вещества с различными окислителями в кислой среде. Из таких окислителей прежде всего применяются азотная кислота и царская водка, а в последнее время предложены для этой цели кислородные соединения хлора, марганца и хрома в сочетании с кислотами. Перегоняющееся летучее соединение осмия собирают обычно над щелочью и затем либо восстанавливают спиртом, гидразином, формалином, муравьиной кислотой, алюминием со щелочью, различными металлическими сплавами и т. д., либо осаждают, по Фреми, хлористым аммонием в виде оксида-аминхлорида осмия $\text{Os}(\text{NH}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ или сероводородом в виде окисисульфидов различного состава. Полученные осадки в конце концов прокаливают в токе водорода и взвешивают.

II. *Объемное определение*. Оно производится либо иодометрическим путем, впервые предложенным Клоббиз¹⁾, либо титрованием с помощью перманганата калия, хотя и с известными ограничениями (ср. О. Руфф и Ф. Борнеман²⁾).

Сравнительная оценка всех этих методов дана Палем и Амбергером в одной из их статей³⁾ за 1907 г. и отчасти Руффом⁴⁾.

1) Chem. Zbl. II. 65. 1898. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. 1898.

2) Z. f. anorg. Chem. 65. 429; Chem. Zbl. II. 1691. 1910.

3) Ber. 40. 1878; Chem. Zbl. I. 1395. 1907. См. II отд. этого вып.

4) l. c.

Осенью 1926 г. передо мной стоял вопрос о выработке скорого и точного метода определения осмия в различных его соединениях, притом довольно трудно окисляемых, и особенно в сернистом осмии и в соединениях, содержащих серу. На основании богатого опыта, приобретенного мною в течение многих лет при регенерации осмия из остатков и при бесчисленных отгонках четырехокиси осмия, мною был выработан очень быстрый и точный метод определения осмия.

Для примера я остановлюсь на одном препарате сернистого осмия, содержавшего не больше 25% осмия, около 50% серы, затем железо, кислород, кремнекислоту и др. примеси.

Предварительное окисление сернистого осмия было проведено различными путями количественно, при прочих равных условиях, для получения сравнимых результатов. Оказалось, что царская водка (состава 1 ч. HNO_3 и 4—5 ч. HCl) окисляет сернистый осмий (в количестве 0,5 г) в течение 60—70 часов; прибавка к царской водке раствора хлорноватокислых солей сокращает время окисления до 30 ч. Бромная и хлорная вода действуют еще медленнее, хотя в итоге получается полное окисление сернистого осмия в осмивую и серную кислоту. Очень энергичными окислителями оказались марганцевокислый калий и двухромовокислый калий в сочетании с серной кислотой: окисление напело в обоих случаях протекало одинаково скоро, в течение нескольких часов. Но наилучшим окислителем является хромовая смесь из серной кислоты и хромового ангидрида *определенной* концентрации, дающая возможность закончить окисление тех же 0,5 г сернистого осмия в течение одного, максимум полутора часов¹⁾.

Самый анализ производится следующим образом. Навеска в 0,5 г сернистого осмия, рассчитанная так, чтобы получилось около 0,1 г металлического осмия, вносится при помощи взвешенной пробирочки, захваченной проволочной спиралью с длинным отростком, на дно наклоненного баллона (75—100 кб. см) прибора Ледебура-Карпова²⁾ с таким расчетом, чтобы

1) Растворы окисляющих веществ, как HNO_3 , KClO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и CrO_3 , во всех случаях прибавлялись к реагирующей смеси постепенно.

2) Изв. Инст. по изуч. платины и др. благ. металлов. Вып. 4, стр. 357. 1926 г. Очень неудобную склянку Дрекселя следует заменить склянкой Тищенко, что исключает возможность пересасываний.

вещество не размазывалось по стенкам горла и баллона, но было насыпано аккуратно в середине дна баллона. После этого собирают прибор, при чем в приемник (баллон в 100 кб. см) приливают 3 капли очень концентрированного или почти насыщенного раствора едкого натра. Затем через капельную воронку приливают смесь из 10 кб. см воды и 5 кб. см серной кислоты и потом 5 кб. см 10% раствора хромового ангидрида и начинают нагревать так, чтобы перегонка шла не очень быстро. Лишь только реакционная смесь закипает, как кольцо паров OsO_4 начинает подыматься по шейке баллона и через 30 сек. в трубке холодильника появляется кристаллический налет OsO_4 ¹⁾, составляющий около 50—60% всего количества осмия в исходном веществе. Через 10—15 мин., когда отогналось около 5 кб. см жидкости, снова осторожно приливают 5 кб. см 10% раствора CrO_3 и еще через 10—15 мин. последние 5 кб. см хромового раствора. После этого через каждые 10—15 мин. приливают по 5 кб. см воды и отгоняют до тех пор, пока Чугаевский реагент²⁾ не перестает давать малиново-красное окрашивание. При известном навыке, легко приобретаемом, перегонка осмия до отказа заканчивается в течение полутура часов.

Отгон из приемника сливают в коническую широкогорлую колбу (500 кб. см), на дне которой находится 3—5 кб. см 10% раствора чистого (для анализа) сернистого натрия³⁾, споласкивают приемник и разбавляют до 250—300 кб. см, нагревают на электрической плите до 85—90° и оставляют еще на 15 мин. при этой температуре; затем осторожно приливают соляной кислоты (1:1) до появления запаха сероводорода или слабо-

1) Во избежание задержки в растворении кристаллов OsO_4 , выгодно наполнить холодильник водой, закрыть кран и дать ей нагреться во время отгонки, пока весь налет не исчезнет и не растворится, и после этого медленно пускают проточную воду.

2) В пробирке берут 1—2 капли 5% водного раствора тиомочевины, 1—2 капли соляной кислоты, 2—5 капель дестиллята с холодильника (чем ближе к концу, тем больше дестиллята) и нагревают.

3) Легко готовится пропусканием H_2S в раствор чистого NaOH до получения вычисленной прибыли в весе. Предварительный расчет весовых соотношений воды, едкого натра и сероводорода ведется таким образом, чтобы сразу получился 10% раствор сернистого натрия, который хорошо сохраняется месяцами. Из алкоголята натрия удобно получить чистый Na_2S в твердом виде.

кислой реакции и прибавляют один грамм хлористого аммония; коллоидальный сернистый осмий почти тотчас при этом свертывается. Раствор после этого оставляют еще на некоторое время (10—15 м.) на плите, чтобы осадок лучше осел и свернулся. Если в конце дестилляции отгоняется немного хромовой кислоты, что происходит весьма часто и что видно по слабой желтизне капель, падающих из холодильника в приемник, то одновременно с сернистым натрием прибавляют в коническую колбу 5—10 капель 30% формалина; в противном случае при подкислении соляной кислотой выделяется сернистый газ и вероятно OsO_4 (из сульфоокисей осмия) и результаты анализа получаются на 0,3—0,5% ниже. Раствор фильтруют горячим через взвешенный, надлежащим образом снаряженный тигель Гуча, осадок промывают в течение 10 м. горячей водой, не давая при этом осадку отсосаться досуха, затем осадок промывают 2—3 раза спиртом и несколько минут просасывают воздух. После этого тигель Гуча переносят на штатив, закрывают крышкой, пропускают ток водорода и нагревают на малом пламени в течение 15 м. до 70°: весь спирт и следы воды улетучиваются, при чем наблюдается обильное выделение вонючих сернистых соединений водорода, спирта и формалина; наконец прокаливают осадок на полном пламени в течение 45—60 м., пока не исчезнет голубая окраска пламени горящего водорода. Осадку дают охладиться в токе водорода и затем взвешивают тигель.

Вся операция, начиная с первого взвешивания навески и кончая последним взвешиванием металлического осмия, продолжается всего пять часов.

Остается еще добавить несколько замечаний ко всему скаженному.

1. *Концентрация хромовой смеси.* Если взять концентрированную смесь из 10 кб. см серной кислоты и 3 г хромового ангидрида, то при нагревании выделяется мало кристаллической четырехокиси осмия; в перегонном же баллоне выделяется много серы, жидкость коричнево-серого цвета, и вскоре выделяется твердый сернокислый хром зеленого цвета; в дальнейшем требовалось очень много 20% хромового раствора, пока не исчезла зеленая окраска, а в результате анализа получилась разница в несколько процентов.

При сочетании в одном случае 5 кб. см серной кислоты и 5 кб. см 10% хромового раствора, а в другом случае 5 кб. см

серной кислоты и 10 кб. см 20% хромового раствора, с последующими затем добавлениями хромового раствора и потом воды, получились хорошие результаты.

Из этого следует, что безводная хромовая смесь совершенно не годится и обязательно требуется наличие некоторого количества воды. Наилучшим является соотношение, приведенное выше при описании настоящего метода. При этом в отгоне не переходит заметных количеств серной кислоты, что доказывается его нейтральной реакцией; таким образом получается совершенно чистый раствор осмииевого ангидрида без всяких примесей, и только под самый конец отгонки начинают переходить очень незначительные количества хромовой кислоты, если таковая имеется в свободном виде.

2. Условия осаждения осмия. По возможности следует избегать избытка свободной серы при подкислении и сероводорода при осаждении. Пропускание свободного сероводорода в кислый раствор четырехокиси осмия дает много свободной серы, при чем неизбежны потери в виде свободного осмииевого ангидрида; при этом результаты анализа получаются то выше, то ниже истинного, в зависимости от количества серы, осевшей вместе с сернистым осмием, так как сера чрезвычайно трудно удаляется даже при многочасовом прокаливании в токе водорода. В связи с этими обстоятельствами, вместо сероводорода и сернистого аммония можно применен сернистый натрий, а к отгону в приемник заранее прибавляется несколько капель едкого натра, чтобы связать большую часть осмииевого ангидрида и избежнуть таким путем потерь от улетучивания; прибавка аммиака или сернистых соединений аммония или натрия в приемник неудобна, так как образуется налет сернистого осмия, в первом случае, на всех частях приемника и холодильника, где невозможно его снять, а во втором случае,— в приемнике в виде коллоидального слоя, плотно пристающего к стенкам.

Этим объясняется и то, что Паль и Амбергер в упомянутой выше статье забраковали сероводородный метод Фреми, как дающий более низкие значения и притом колеблющиеся. К этому следует еще добавить, что прибавление спирта к раствору осмииата калия, применявшееся ими при проверке этого метода, сильно вредит делу и задерживает осаждение осмия. Мне удалось установить, что, при известных условиях и при достаточном количестве спирта, от сернистого натрия не полу-

чается никакого осадка даже после многочасового нагревания. Прибавление же формалина вообще чрезвычайно полезно и как будто уточняет метод, предотвращая от возможных процессов окисления.

3. *Точность метода.* Для того, чтобы иметь представление о точности этого метода, я привожу данные, полученные мною при последних трех анализах сернистого осмия, затем для одного образца металлического осмия и гексахлоросмиата калия. Для сернистого осмия получено: 1) 24,20%; 2) 24,27%; 3) 24,29%; для металлического — 1) 98,07%; 2) 98,00%. Для чистейшего препарата гексахлоросмиата калия, взятого из коллекции препаратов покойного проф. Л. А. Чугаева, получено: 1) 39,64% и 2) 39,63%, вместо теории 39,65%. Вследствие простоты методики анализа получается большая уверенность в правильности его результатов.

4. *Определение осмия в присутствии рутения.* Что касается наиболее больного вопроса, а именно, относительно полного и точного разделения осмия от рутения, то оказывается, что упомянутая выше хромовая смесь, как показали специальные опыты, окисляет металлический осмий очень легко, а металлический рутений — очень трудно. При навеске в 0,2 г металлического рутения в виде порошка, окислилось и перешло в приемник всего 1,47% и дальнейшие прибавки свежей хромовой смеси уже не вызывали больше окисления, как будто металлический рутений перешел в пассивное состояние; определение не окислившегося рутения, оставшегося в перегонной колбочке, дало 98,3%¹⁾.

Если же имеется смесь сернистых осмия и рутения, то дело обстоит уже хуже: процент перегоняющегося рутения значительно больше. Но интересно то, что весь осмий легко отгоняется из такой смеси вместе с некоторым количеством рутения; остальная же часть рутения, хотя и окисляется при каждом добавлении новой порции хромовой смеси, но образующийся продукт окисления чрезвычайно легко разлагается: стенки шейки перегонного баллона и начальной части трубки холодильника тотчас покрываются густым черным налетом, в отгоне же не получается осадка, а только легкое почернение от сернистого натрия.

1) Cp. L. Wöhler и L. Metz. Z. f. anorg. Chem. 149. 299. 1925.

5. *Тигель Гуча.* Тигель Гуча, снаряженный асбестом, обработанным разбавленной серной кислотой (20%), затем хорошо промытым и прокаленным, в начале теряет в своем весе около 0,0005 г после каждого определения, но вскоре (уже после пятого определения) вес его снаряжения становится постоянным, что многократно проверено. Наилучшими для таких анализов являются глазурованные тигли Гуча Берлинской Королевской Фарфоровой Фабрики, один экземпляр которой выдержал уже около 70 прокаливаний.

Изучение реакции окисления и отделения осмия от рутения с помощью хромовой смеси и кислородных соединений брома и иода продолжается.

(Поступило в редакцию 20 марта 1927 г.).

Роданиды двухвалентной платины.

А. А. Гринберг.

Посвящается светлой памяти Льва Александровича Чугаева.

Как известно, комплексные амиакаты состава $\text{PtCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$ относятся к разряду наиболее давно полученных комплексных соединений. Первое из соединений, отвечающих данному эмпирическому составу, а именно, так называемая зеленая соль Магнуса была описана сто лет тому назад в 1828 г. Затем, в 40-х годах прошлого столетия были одна за другой получены соль первого основания Рейзе $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$, а также изомерные соли Пейроне и второго основания Рейзе, процентный состав которых в точности совпадает с составом соли Магнуса и отвечает формуле $\text{PtCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$. В последней четверти XIX века шведский химик Клеве описал соединение эмпирического состава $\text{PtCl}_2\cdot 3\text{NH}_3$, а итальянский химик Косса соединение $\text{PtCl}_2\cdot \text{NH}_3\cdot \text{KCl}$. Все эти в высокой степени интересные соединения были объектом изучения множества химиков, среди которых попадаются такие имена как Берцелиус, Лоран, Жерар, Клаус, Гофман, Бломстранд, Иергенсен и др. Благодаря этим исследованиям, ко времени появления координационной теории