

Второй отдел.

Материалы к химии платиновых металлов.

Юбилейная статья по случаю пятидесятилетия существования Казанского университета

д-ра Карла Клауса,

профессора в Дерпте, раньше — в Казани. Дерпт, 1854.

Перевел с немецкого В. В. Лебединский.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

В этой маленькой статье я изложил собранные мною в течение нескольких лет наблюдения о химических свойствах платиновых металлов, причем мне хотелось бы, чтобы они послужили к более близкому познанию этой интересной группы металлов и принесли бы пользу другим химикам, которые в будущем пожелают заняться этим предметом. Кое-что мне удалось осветить из этой темной еще области науки, однако, еще многое остается разобрать и исследовать, настолько много, что едва ли хватит сил одного человека на то, чтобы надлежащим образом разобраться во всем том, что существует в науке по этому вопросу, и тем более на то, чтобы всю эту область вылить в законченную монографию. Хотя бессмертный Берцелиус и подготовил к этому путь, однако, краткое время, в течение которого он закончил свою выдающуюся работу над платиновыми металлами, и недостаточный материал, которым он располагал, не позволили ему прийти к еще большему совершенству и послужили причиной того, что многие из установленных им фактов, при обсуждении их с точки зрения современного состояния химии, оказались сомнительными, и многие из них при проверке оказались неправильными. Поэтому пусть не сочтут за дерзость с моей стороны то, что я выступаю с фактами, которые противоречат наблюдениям этого великого химика, перед заслугами которого весь химический мир снимает шляпу, и память которого и для меня навсегда останется читом и дорогой. Каждый беспристрастный критик

поверит, что я проявил достаточно рассудительности и что я предпринимаю такой рискованный шаг не только на основании беглых исследований; напротив, чем больше в моих опытах было противоречия этому авторитету, с тем большей осторожностью и тщательностью я должен был контролировать мои работы, и именно этот контроль дал мне смелость высказать то, что превратило их в мои убеждения.

Дерпт, 10 мая 1854.

K. Клаус.

I.

Переработка платиновых остатков.

О переработке этих остатков уже так много писалось, и сам я так много писал, что казалось бы лишним об этом еще что-нибудь говорить.

Однако, предложенные методы получения из остатков столь интересных платиновых металлов могли бы быть несколько усовершенствованы, и мне кажется, что здесь я сумею предложить сведения, которые не только говорят о получении платиновых металлов в чистом виде, но также и облегчают во многом эту трудную задачу.

Благодаря массовой переработке платиновой руды, в Петербурге в большом количестве скопились эти остатки, которые до сих пор использовались некоторыми химиками только для научных работ, но отнюдь не для технических целей, для каковых они могли бы быть пригодными. Таких остатков имеется два рода: а) обычные остатки, которые остаются как нерастворимая часть при растворении платиновой руды в царской водке и которые до сих пор очень щедро распределялись правительством среди химиков — отечественных и заграничных; б) более редкие остатки, которые получаются путем осаждения железом маточного раствора, получающегося после осаждения платины из раствора платиновой руды в царской водке, и которые существуют лишь в небольших количествах и поэтому доступны только небольшому числу химиков внутри страны. Эти остатки особенно интересны благодаря богатому содержанию в них родия, и поэтому здесь я и сообщаю о их переработке на родий, который из всех платиновых металлов был наименее подробно

изучен; одновременно с этим я обращаю внимание также и на химические свойства этого интересного вещества.

Переработка остатка «а».

Прежде всего я обращаюсь к обычным остаткам, обработка которых производится двумя методами, из которых один состоит в том, что остатки превращают в растворимое состояние путем сплавления с селитрой и едким кали (если-же имеют осмистый иридий, то, согласно методу Фрицше, в этом случае очень хорошо применять хлорновато-кислый калий). По другому, предложенному Вёлером методу остатки смешивают с поваренной солью и в стеклянной или, лучше, фарфоровой трубке обрабатывают хлором при слабом прокаливании. Оба эти метода до сих пор являются наиболее целесообразными и будут оставаться таковыми еще долгое время. Однако, спрашивается, какой из этих методов заслуживает предпочтения? При работах в малом масштабе метод Вёлера бесспорно имеет больше преимуществ; при нем получают довольно чистые металлы, без примеси силикатов и хромистого железняка, что делает менее трудным получение в чистом виде и разделение металлов. Однако, этот метод имеет тот недостаток, что при нем только очень небольшая часть металлов переводится в растворимое состояние. При работах в большом масштабе заслуживает предпочтения метод сплавления, несмотря на то, что силикаты и хромистый железняк при этом также переводятся в растворимое состояние и работа становится более затруднительной, но зато при этом выигрывают в выходе. Я всегда пользовался этим методом при переработке остатков *а*. Для того, чтобы по возможности удалить затрудняющие работу примеси гипса, силикатов и хромистого железняка, которые составляют $\frac{2}{3}$ всей массы, я подвергал мои остатки предварительной очистке путем отмучивания; при этом более тяжелый осмистый иридий и более крупные зерна силикатов и хромистого железняка могли быть отделены. Эта более тяжелая часть, смоченная водою, растиралась по возможности более тонко в фарфоровой ступке и затем вторично отмучивалась. При помощи повторного растирания и отмучивания удается, наконец, получить в виде металлических блестков почти чистый осмистый иридий, который и является, собственно

полезной частью остатков. Из 28 унций¹⁾ материала я получил этим способом 8 унций осмистого иридия, к которому были примешаны лишь следы хромистого железняка.

Как менее дорогой метод, наименее трудный и требующий менее всего времени, я могу рекомендовать следующий метод: 1 часть осмистого иридия сплавляется в течение часа при красном калении с 2-мя частями селитры и 1 частью едкого калия в большом серебряном или, если таковым не располагают, в тигле из кованного железа; при этом, можно не опасаться выделения паров осмиевой кислоты, если было взято указанное количество едкого калия. Жидкий сплав выливают в железную чашку, выбивают застывшую массу и толкуют ее в грубый порошок, который обливают в стеклянной колбе холодной дестиллированной водою, причем колбу заполняют нацело водою, закрывают стеклянной пробкой и оставляют стоять в покое в темном месте. Через 12 часов заканчивается растворение и жидкость просветляется. Затем сливают прозрачный, окрашенный в оранжевый цвет раствор осмиата и рутената калия с осадка при помощи стеклянного сифона и отмучивают разложившуюся часть осадка от неразложившегося осмистого иридия. Последний подвергают вторичному сплавлению с равным по весу количеством плавня и поступают с ним, как в первый раз. Такого двукратного сплавления достаточно для того, чтобы перевести в растворимое состояние все количество осмистого иридия, за исключением очень небольшого остатка более крупных металлических зерен, которые составляют едва несколько драхм²⁾. Таким способом, путем двукратного сплавления, я сполна разложил также и тот осмистый иридий, который получается в виде чешуек и таблиц при отмыке платины³⁾.

Таким образом, для дальнейшей переработки получаются: 1) жидкость и 2) черный порошок, представляющий собою смесь различных окисей. Из полученной жидкости, при помощи небольшого количества NO_5 ⁴⁾, осаждают рутений и очищают

1) 1 унция = 29,805 г. (*Примечание переводчика*).

2) 1 драхма = 3,725 г. (*Примечание переводчика*).

3) По старым методам едва можно достичь цели после десятикратного сплавления.

4) Таким образом автор обозначает азотную кислоту. (*Примеч. переводчика*).

полученный осадок от примеси осмия, пользуясь для этой цели уже ранееенным мною способом перегонки с царской водкою. Из жидкости, при помощи перегонки ее с азотной кислотою, получают всю содержащуюся в ней осмиевую кислоту. Остающаяся в реторте жидкость содержит селитру и еще некоторое количество растворенного рутения. По прибавлении соляной кислоты, эту жидкость сильно выпаривают и дают затем выкристаллизоваться большей части селитры. При дальнейшей концентрации, из маточного раствора получают прекрасную темно-пунцовую рутениевую соль $\text{RuCl}_2 + \text{KCl}$ ¹⁾ в виде маленьких правильных октаэдров.

Черный порошок (2) содержит смесь всех платиновых металлов в виде окисей. Его подвергают перегонке с царской водкой в реторте, причем в отгоне получают еще много осмievой кислоты; одновременно с этим в кислоте растворяется почти все, за исключением незначительного остатка грязной окиси родия. После отделения нерастворимой части, раствор выпаривают до небольшого объема, смешивают его с концентрированным раствором хлористого аммония и оставляют стоять несколько дней, после чего все переносят на фильтр; фильтр промывают разбавленным раствором хлористого аммония до тех пор, пока жидкость, проходящая через фильтр, не станет стекать бесцветной. Вся хлорная медь, хлорное железо и хлорный хром растворяются, тогда как двойные соли платиновых металлов остаются. Затем извлекают эти соли несколько раз небольшим количеством воды, оставляя стоять долгое время, до тех пор, пока раствор не перестанет показывать полного отсутствия рутения. При этом, благодаря большей растворимости, прежде всего извлекается рутениевая соль, правда, не без примеси иридия; остаток состоит из платиновой и иридиевой соли. Раствор, содержащий рутений, нагревается, причем соль разлагается, раствор становится мутным и окрашивается в черный цвет; далее, к раствору прибавляют некоторое количество аммиака, вследствие чего большая часть рутения выпадает в виде черного, хлопьевидного, легко отделяющегося осадка. Этот осадок употребляется для получения чистой соли рутения. Жидкость содержит еще небольшую часть рутения,

¹⁾ По данным Жоли, в этих условиях образуется нитрозохлорид $\text{K}_2\text{RuCl}_5(\text{NO})$. (Примеч. переводчика).

смешанную с большим количеством иридия; она выпаривается до суха и ее употребляют вместе с нерастворенной иридиевой солью для приготовления чистого иридия по методу, который будет описан под буквой *b*, причем одновременно получают и платину. Небольшим количеством палладия, который находится в этих остатках, можно пренебречь; выход его настолько мал, что он никоим образом не вознаграждает труда, затраченного на его получение. Упомянутый выше, нерастворимый в кислотах остаток металлических окислов, который главным образом состоит из окиси родия, может быть использован для получения последнего по способу, который будет изложен позднее, при описании родия.

Переработка остатка «*b*».

Эти остатки представляют собою лишенный блеска, темный, серо-черный порошок, в котором встречаются большие спекшиеся, пристающие к языку куски; если на них дохнуть, то они пахнут глиною. Под лупой заметны лишь немногие, отдельные, с металлическим блеском частички и кое-где вкрапленные белые точки, которые, вероятно, состоят из кристаллов гипса. Можно было думать, что осадок, полученный путем осаждения железом маточного раствора, полученного из раствора платиновой руды, состоит только из чистых платиновых металлов и, быть может, из очень небольшого количества меди; однако, это не так, ибо этот осадок, как и обыкновенный остаток *a*, содержит все те же примеси — кремнезем, глинозем, гипс, хром — только в другой форме и в виде других соединений. Главными составными частями его являются кремнезем, глинозем, гипс и железо, которые составляют почти $\frac{2}{3}$ всей массы и которые очень затрудняют переработку этих остатков; затем идут в следующем по количеству порядке: родий, иридий, платина, медь, рутений, палладий, хром, свинец, фосфорная кислота, титановая кислота. Осмий совершенно отсутствует, что доказывает, что эти остатки не представляют собою смеси обычных остатков *a* с осажденными железом платиновыми металлами, за что говорит также их совершенно различный вид. Легко понять, каким образом примеси такого большого количества кремнезема и проч. могли попасть в этот остаток. Во-первых, большое количество

железа, которое было употреблено для осаждения, могло способствовать этому явлению. Далее, при обработке большим количеством царской водки платиновой руды, содержащей эти примеси, некоторая часть силикатов и даже хромистый железняк разлагаются и переходят в раствор. Если этот раствор, после осаждения напатырем, далее обработать железом, то, по мере насыщения свободных кислот железом, наряду с металлами, выпадают и растворенные вещества. При осаждении железом металлических растворов, содержащих кремний, часто можно наблюдать также и осаждение кремнезема. Так как, вопреки ожиданию, в этих остатках я нашел рутений, то, вероятно, при моих прежних исследованиях платиновой руды я упустил из вида этот металл, так как слишком ничтожное содержание его в этой руде затрудняет его определение. Однако, в полученном из нескольких центнеров¹⁾ растворенной платиновой руды осадке *b*, в котором рутений скапливается в сравнительно больших количествах, он может быть не только обнаружен, но даже и выделен в количествах, измеряемых уже драхмами²⁾. Поэтому, хотя рутений и входит в состав растворимой части платиновой руды, однако, гораздо большее его количество заключается в (нерасторимом) осмистом иридии.

Эти остатки *b*, несмотря на их тонко раздробленное состояние, переводятся в растворимое состояние гораздо труднее, нежели осмистый иридиев из остатка *a*, и требуют для этого попаременной обработки хлором и сплавления с едким кали и селитрою. Выгодно также произвести предварительную очистку, чтобы по возможности освободить частицы платиновых металлов от кремневой кислоты и гипса и сделать их более доступными действию реагентов. Для этого прежде всего настаивают растертый остаток с разбавленными кислотами, лучше всего с царской водкой; при этом гипс, железо, глинозем, медь и немного палладия растворяются. Из этого раствора не чистый палладий может быть осажден железом. Однако, совершенно невозможно при помощи кислот извлечь нацело легко растворимые металлы — медь, железо и палладий; большая часть их остается даже после того, как остаток обработать несколько

1) 1 центнер = 50 кг. (Прим. переводчика).

2) 1 драхма = 3,725 г. (Прим. переводчика).

раз хлором и затем подвергнуть многократному сплавлению с едким кали и селитрой и последующей обработке кислотами; — остающийся нерастворенным остаток всегда содержит еще железо и медь. После того, как остаток обработан кислотами, его кипятят в железном котле с концентрированным раствором едкого кали (на 2 фунта остатка 1 фунт едкого кали и 10 фунтов воды); при этом гипс — самая неприятная из примесей — разлагается; много извлекается также кремнезема и глиноzem; затем остаток снова обрабатывают кислотами. После подобного рода обработки остаток теряет $\frac{1}{3}$ своего веса, т.е. половину примесей, затрудняющих переведение в растворимое состояние. Очищенный таким образом остаток хорошо высушивается, смешивается с равным по весу количеством поваренной соли и обрабатывается хлором в фарфоровых трубках при слабом прокаливании в течение 1 часа. Я для этого применяю трубки, диаметр которых равен $2\frac{1}{2}$ см, а длина — $\frac{1}{2}$ метра; в них можно зараз обработать $\frac{1}{2}$ фунта смеси. При отсутствии фарфоровых трубок я пользовался трубками, изготовленными горшечником из хорошей глины; правда, они выдерживают только 2 или самое большее 3 операции. Обработанную хлором массу растворяют в воде, причем получают, в зависимости от степени применявшегося нагревания, различно окрашенные растворы. Если температура была не слишком высока, то получают темный красно-коричневый, почти непрозрачный концентрированный раствор, который содержит, главным образом, четыреххлористый иридий и треххлористый родий; если-же смесь сильно нагревалась, то раствор окрашен менее темно; он имеет прекрасный цвет темно-красной розы и, наряду с родиевой солью, содержит не четыреххлористый (*Iridiumchlorid*), а треххлористый (*Sesquichlorür*) иридий, который лишь слабо окрашен и поэтому не изменяет цвет родиевого раствора. В этом можно очень легко убедиться, если нагреть красный раствор с небольшим количеством азотной кислоты; при этом треххлористый иридий переходит в четыреххлористый и придает жидкости темно-коричневую окраску, которая присуща четыреххлористому иридию. Раствор, содержащий по сравнению с платиновыми металлами сравнительно небольшое количество поваренной соли, сильно упаривается в фарфоровой чашке для того, чтобы большая часть поваренной соли могла выкристаллизоваться (эта поваренная соль может быть упо-

треблена для смешивания с платиновыми металлами при последующей обработке их хлором). Прежде всего необходимо, чтобы концентрированный маточный раствор, из которого выкристаллизована поваренная соль, был бы хорошенько окислен, что легко достигается нагреванием раствора с азотной кислотою; затем к раствору прибавляют насыщенный раствор хлористого аммония: на 2 фунта разложенного остатка берут 1 фунт нашатыря. Тотчас-же осаждается почти весь иридий в виде черного хлороиридата аммония $\text{IrCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}^1$), тогда как родиевая соль остается в растворе и окрашивает жидкость в темно-красный (dunkelrosenrothe), с фиолетовым оттенком, цвет. После отделения иридиевой соли, жидкость еще немного выпаривают и оставляют некоторое время стоять для того, чтобы видеть, не выпадает ли еще иридиевая соль. Если этого более не происходит, то жидкость ставят в теплое место для дальнейшего (freiwilligen) выпаривания. Через несколько дней из жидкости выкристаллизовывается родиевая соль в виде довольно больших ромбических игл; из маточного раствора при дальнейшем испарении выпадают еще кристаллы. Таким образом, через продолжительное время может быть выделен почти весь родий; в маточном-же растворе остается только железо, медь и палладий в виде хлоропалладита аммония. Из этого маточного раствора, при помощи одного из известных методов, может быть получен палладий. Лучше всего раствор обработать сероводородом; при этом выпадают медь и палладий в виде сернистых металлов. Этот осадок сильно прокаливают и медь извлекают разбавленной азотной кислотою или из маточного раствора осаждают медь и палладий металлическим железом и, затем, разделяют эти металлы, после растворения их в кислотах, при помощи аммиака. Полученную родиевую соль для дальнейшей очистки растворяют в разбавленном растворе хлористого аммония и дают второй раз выкристаллизоваться; при этом получают совершенно чистую соль, которая не содержит никаких других платиновых металлов. Маточный раствор, из которого эта соль выкристаллизована, выпаривают до-суха и прокаливают. В остатке получают почти чистый родий, который может содержать лишь следы других

¹⁾ Современная формула — $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$. (Примеч. переводчика).

металлов¹). Очищенная родиевая соль $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ²) дает при прокаливании химически чистый серебристо-белый родий. Соль содержит 26,2% металла.

Полученная при приготовлении родия не чистая иридевая соль содержит довольно много платины, немного родия и следы палладия и свинца, что может быть легко доказано при помощи иодистого калия. Для очистки этой соли, в настоящее время я пользуюсь следующим методом, основанным на гетероморфизме различных степеней окисления хлоридов платиновых металлов и на их различном поведении по отношению к сероводороду,— методом, который значительно превосходит все прочие методы и даже предложенный Фреми и мною метод очистки при помощи сернистой кислоты. Я обливаю эту соль в фарфоровой кастрюле водою (на 1 унцию соли 12 унций воды), довожу до кипения и понемногу прибавляю насыщенную сероводородом воду до тех пор, пока вся соль не растворится, образуя зеленоватую жидкость, которая становится молочною вследствие выделившейся серы. При этом никаких следов иридия в виде сернистого металла не осаждается, но весь трудно растворимый коричневый хлороиридат восстанавливается в оливково-зеленый хлороиридит с выделением серы. Весь свинец и небольшое количество платины удаляются в виде сернистых металлов. В жидкости сернистого водорода более не остается. После фильтрования жидкость смешивается с концентрированным раствором нашатыря или в ней прямо растворяют порошковатый хлористый аммоний, благодаря чему выпадает почти весь хлороплатинат аммония, тогда как иридиевый и родиевый остаются в растворе. Концентрируя жидкость и оставляя ее стоять, удается удалить всю платину, так как платиновая соль почти нерастворима в концентрированном растворе нашатыря. Затем раствор хлороиридата окисляют азотной кислотой, причем выпадает хлороиридат аммония в виде черного кристаллического порошка, тогда как примесь родия остается в растворе. Иридевую соль отфильтровывают и, для удаления последних следов родия, промы-

1) Подобным же образом можно выделить родий из нерастворимого остатка, который получается при растворении разложенного указанным способом остатка *a*; этот остаток нужно только предварительно обработать аммиаком для извлечения хлористого серебра, которое получилось из тигля.

2) $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. (Примеч. переводчика).

вают разбавленным раствором нашатыря. Иридевая соль теперь уже настолько чиста, что никакими реагентами в ней не может быть обнаружено присутствие других платиновых металлов. Однако, для того, чтобы быть в этом совершенно уверенным, ее восстанавливают еще раз сероводородом по ранее указанному способу и заставляют постепенно выкристаллизовываться из раствора нашатыря. Получают довольно большие ромбические иглы, которые имеют с вышеупомянутой родиевой солью одинаковую форму и одинаковый состав $\text{Ir}_2\text{Cl}_8 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾, являясь, таким образом, совершенно изоморфной с этой солью; только оливково-зеленая окраска этой соли отличает ее от вишнево-красной родиевой соли. Этим способом может быть совершенно очищен любой хлороидят аммония. Подобным же образом ведет себя и калиевая соль.

По этому способу из 2 фунтов остатков путем однократной обработки хлором в 8 операций прокаливания я получил 5 унций²⁾ родиевой соли, 2 $\frac{3}{4}$ унции иридевой соли и $1\frac{1}{2}$ унции чистой платины. Выход палладия был очень незначителен.

Не стоит труда еще раз обрабатывать хлором остаток, так как выход получается очень незначительный; поэтому я пользуюсь для удаления мешающих кремневых соединений методом сплавления с селитрой и едким кали; операцию сплавления следует вести так, как это указано при обработке остатков *a*. При этом обнаруживается присутствие рутения, который может быть получен в заметных количествах, правда несколько кропотливым способом, так как здесь мешает делу кремнезем. Получающиеся растворы при выпаривании обращаются в студенистую массу, трудно фильтруются, и если все выпарить до суха, то твердый кремнезем удерживает много металлов, вследствие чего необходимо эту массу солей обработать едким кали для того, чтобы извлечь кремневую кислоту. Из растворов, полученных путем сплавления, получают только платину, иридий и рутений, как сказано при описании способа обработки остатков *a*. Сплавление с селитрой и едким кали необходимо повторять дважды, и всегда здесь приходится иметь дело с кремнекислотою, глиноземом, хромом, железом и медью. При этом остается более неразлагаемый этим способом остаток, который очень-

1) $(\text{NH}_4)_3 \text{Ir Cl}_6 \cdot 1\frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$. (Примеч. переводчика).

2) 1 унция = 29,805 г. (Прим. переводчика).

богат родием и который, после смешивания с поваренной солью и обработки хлором, очень легко может быть переведен в растворимое состояние; этот остаток, наряду с главной составной частью — окисью родия, — содержит еще иридий и железо.

II.

Испытание полученных металлов на чистоту.

Эти испытания могут быть произведены как с металлами, так и с их растворами.

1. Платина. Здесь следует обращать внимание только на примесь иридия, редко — родия. Металл растворяют в царской водке; чем он чище, тем легче растворяется. Остающийся черный нерастворимый остаток уже указывает на иридий. Однако, сполна растворимая в царской водке платина может также содержать заметное количество иридия. Если такой раствор осадить нашатырем и маточный раствор нагреть с азотной кислотой, то жидкость не должна при этом окрашиваться в более темный цвет и не должна образовывать никакого темно-окрашенного осадка; в противном случае платина содержит иридий. Чистая платина, при нагревании с азотной кислотой, до конца дает золотисто-желтый раствор и чистый, не окрашенный в коричневый цвет хлороплатинат. При этом можно, однако, легко ошибиться, так как, если образуются несколько большие кристаллы хлороплатината, то они кажутся окрашенными в коричневато-желтый цвет. Однако, при растирании они образуют всегда лимонно-желтый порошок. Темная окраска жидкости здесь имеет решающее значение. Мне еще не встречалась продажная платина, которая выдержала бы это испытание.

Примесь родия в растворе узнается тем, что если к очень разбавленному раствору прибавить избыток едкого кали и затем несколько капель спирта, то, в случае присутствия родия, жидкость через некоторое время чернеет.

Если бы платина оказалась загрязненной кремнием, что имеется основание предполагать, то это загрязнение могло бы быть доказано следующим образом, при условии, что количество последнего не слишком мало. Растворяют платину в царской водке, собирают нерастворимый остаток, выпаривают раствор до суха и снова растворяют в воде, содержащей соляную

кислоту; нерастворившуюся часть собирают и вместе с прежним остатком кипятят с раствором едкого кали. Отфильтрованный раствор смешивают с раствором нашатыря. Если образуется белая муть, то это указывает на присутствие кремнезема.

2. Иридий может быть загрязнен всеми платиновыми металлами.

а) Платина — наиболее обычное загрязнение — особенно легко может быть доказана в растворе треххлористого иридия: если платина присутствует, то несколько капель раствора иодистого калия окрашивают жидкость в более темный цвет, тогда как чистый иридий не изменяется.

Далее, можно восстановить иридиевый раствор сероводородом и затем смешать его с концентрированным раствором хлористого аммония. Через некоторое время осаждается хлороплатинат аммония.

б) Палладий может быть открыт при помощи цианистой ртути, которая через некоторое время образует беловато-желтую муть (раствор должен быть совершенно нейтральным). Иодистый калий образует с палладием еще более сильное окрашивание, нежели с платиной¹⁾.

с) Рутений. а) При помощи раствора амиака. К раствору четыреххлористого иридия в пробирке прибавляют несколько капель амиака: жидкость вскоре окрашивается в темный пурпурово-красный цвет (чистый иридий становится бесцветным). Если присутствует большое количество рутения, то вместе с окрашиванием образуется также черный осадок. Эта реакция чрезвычайно любопытна, так как она не похожа ни на реакцию с иридием, ни на реакцию с чистым рутением, который осаждается амиаком в виде черного осадка, в то время как жидкость окрашивается в зеленоватый цвет. Если жидкость оставить долгое время стоять, то она окрашивается в темно-синий цвет и дает с царской водкой постоянный синий хлорид, в котором нельзя открыть обычными реагентами ни иридия, ни рутения, так что если бы не знать происхождения этого хлорида, то его можно было бы принять за соединение нового металла. Так со мною и произошло, когда я впервые получил

1) В случае большого содержания палладия образуется черно-коричневый осадок иодистого палладия, PdJ_2 , растворимый в избытке реактива.

(Примеч. переводчика).

раствор, который имел эти свойства. Лишь после того, как я разрушил соль прокаливанием и полученный металл испытал сплавлением с различными веществами, я определил в нем как рутений, так и иридий. Тогда мне легко уже было воспроизвести эти реакции со смесями солей рутения и иридия¹⁾. β) *При помощи наревания.* Если иридий не содержит рутения, то раствор его хлорида при кипячении не изменяется; если же он содержит незначительную примесь этого металла, то жидкость мутится и чернеет вследствие образования основной рутениевой соли. γ) *При помощи сильного прокаливания металла с едким кали и селитрой* в платиновой ложечке на паяльной лампе. Если сплав облить дистиллированной водою, то желтоватая или оранжевая окраска раствора указывает на присутствие рутения. Эта проба превосходна для значительных количеств рутения; для малых же — она очень ненадежна и не может в этом отношении сравниться со второй реакцией при помощи кипячения.

d) *Родий. α) При помощи едкого кали и спирта.* К иридиевой соли прибавляют раствор едкого кали и несколько капель спирта и оставляют стоять при обыкновенной температуре; если жидкость не изменяется, то она не содержит родия; черная же муть указывает на присутствие родия. β) *При помощи аммиака.* К раствору четыреххлористого или треххлористого иридия прибавляют несколько капель аммиака. Если через некоторое время образуется слабая муть и грязно-желтый осадок, то присутствует родий; чистый иридий в продолжение долгого времени остается почти бесцветным. Эта реакция может происходить также и от железа, что, однако, легко может быть проверено при помощи железистосинеродистого калия; кроме того, при железе осадок образуется сразу и окраска его темнее. γ) *При помощи раствора нашатыря.* Смешивают раствор четыреххлористого иридия с равным объемом концентрированного раствора нашатыря или растворяют нашатырь в испытуемой жидкости; затем все оставляют стоять несколько часов. Если отстоявшаяся жидкость над осадком окажется бесцветной или желтоватой, или

1) В этих реакциях мы находим объяснение противоречивым данным старых авторов. Воклен говорит, что иридий осаждается аммиаком с синей окраской, Теннант — с пурпурово-красной. Первый имел дело с более чистым иридием, второй — с иридием, содержащим рутений.

зеленоватой, то родий отсутствует; если же она окажется окрашенной в красный (rosenrothe) цвет, то в ней имеется родий. δ) При помощи кислого сернокислого калия. Прокаливают 1 часть металлического иридия с 8 частями кислого сернокислого калия в платиновом тигле, растворяют сплав в кипящей воде, фильтруют и прибавляют аммиак; если жидкость остается бесцветной и прозрачной, то родия нет; светло-желтая муть указывает на присутствие родия. Здесь точно так же железо может затемнить родиевую реакцию, так как оно дает сходную с ним реакцию; однако, соответствующими реагентами на железо последнее может быть легко открыто.

ε) Осмий. Присутствие этого металла может быть по Берцелиусу лучше всего доказано тем, что некоторое количество иридия вносят на платиновой пластинке в пламя спиртовой горелки, причем более сильное свечение той части пламени, которая находится ближе всего к металлу, указывает на присутствие осмия.

3. Родий должен быть исследован главным образом на примесь:

а) Иридия; так как он образует изоморфные с этим металлом соли, которые могут кристаллизоваться вместе во всевозможных пропорциях. Другими металлами родий мог бы быть только тогда загрязнен, если бы он был получен при помощи ранее употреблявшихся методов. Лучшим реагентом для родия является: α) Едкое кали. Если к родиевому раствору прибавить раствор едкого кали, то образовавшийся желтый осадок не должен изменяться при нагревании, и жидкость должна иметь лимонно-желтый цвет. Если-же родий содержит незначительную примесь иридия, то осадок получается зеленоватый и находящаяся над ним жидкость окрашивается в зеленый цвет или, при большем содержании иридия, — в синий. Эта реакция чрезвычайно чувствительна и обнаруживает малейшие следы иридия. β) Раствор хлористого аммония. Нагревают раствор родия в течение некоторого времени с азотной кислотою и затем прибавляют концентрированный раствор хлористого аммония; через некоторое время, если присутствовал иридиев, осаждается черный порошок хлороиридата аммония, который в белой фарфоровой чашке очень легко может быть замечен.

б) Платины, которая может быть легко обнаружена при помощи иодистого калия, причем, в случае присутствия платины,

раствор становится коричневым, тогда как чистый родий не изменяется.

c) Свинца — редкой примеси, некоторое количество которой, однако, я встретил в первых порциях кристаллизации родиевых солей. Свинец очень легко обнаруживается при помощи иодистого калия в виде желтого иодистого свинца, но в этом соединении он не обнаруживается серной кислотою, что чрезвычайно любопытно.

d) Рутения. Эта мало страшная примесь может быть доказана при помощи аммиака и едкого кали аналогично иридию. А именно, если к раствору, содержащему рутений, прибавить аммиак или едкое кали, то при нагревании не осаждается чистый, лимонно-желтый гидрат окиси родия, а получается некрасивый, зеленовато-серый осадок; отстоявшаяся же, прозрачная жидкость окрашена не в синий или зеленый цвет, как при загрязнении иридием, а в желтый (отличие иридевой примеси от рутениевой). Далее, если к родиевому раствору прибавить уксуснокислого свинца, то получается грязно-фиолетовый осадок, если присутствует рутений, и — розово-красный, если родий чистый. Подобную же реакцию, хотя и не с такой сильной окраской, дает также и примесь иридия.

4. Рутений, благодаря самому способу его получения, может быть загрязнен только осмием и иридием.

a) Осмий в металле может быть открыт по способу, применяемому Берцелиусом, при помощи нагревания в пламени спиртовой горелки. Для растворов я мог подыскать только следующую единственную реакцию: смешивают рутениевый раствор с избытком аммиака, на 1 объем жидкости 2 объема аммиака, и нагревают. Оставаясь прозрачною, жидкость приобретает коричневую окраску, и только через некоторое время из нее выделяется немного окиси, сама же жидкость при этом остается коричневою. Чистый рутений, обработанный таким образом, выделяет гидрат окиси рутения, причем жидкость становится почти бесцветной, лишь с небольшим намеком на желтоватую окраску.

b) Иридий, в более или менее значительных количествах, может быть открыт при помощи ранее указанного при иридии метода. Малые количества этого металла могут быть только с трудом доказаны. Я знаю только одну реакцию, которая, правда, требует продолжительного времени, но при помощи

которой можно обнаружить присутствие иридия. Смешивают рутениевый раствор с избытком аммиака и кипятят жидкость, примерно, в течение 20 минут; затем смесь оставляют стоять. После того, как жидкость станет прозрачной и простоят 24 часа, она принимает фиолетовую или синюю окраску, вполне определенно указывающую на присутствие иридия.

5. Палладий если и может быть загрязнен, то только платиной, так как платина при известных условиях также осаждается цианистой ртутью. Если к палладиевому раствору прибавить концентрированный раствор напатыря, то, в случае присутствия платины, скоро выпадает осадок хлороплатината аммония.

6. Осмий. У осмия, благодаря способу его получения, менее всего следует опасаться примесей; я всегда получал его чистым и поэтому не имел никаких поводов к тому, чтобы выискивать способы его испытания, которые доказывали бы примесь других металлов.

В вышеприведенной сводке было обращено внимание только на загрязнение платиновых металлов друг другом, как на ту часть химии платиновых металлов, на которую до сих пор обращалось мало внимания. Что же касается прочих примесей обычных металлов, то испытание на них может быть осуществлено при помощи известных методов. Однако, здесь в качестве примесей могут встречаться только хром, железо и медь.

III.

Реакции чистых платиновых металлов.

Реакции растворов платиновых металлов в учебниках аналитической химии не всегда даны правильными, вероятно потому, что авторы не всегда работали с чистыми металлами. Однако, эти загрязнения, как это можно видеть из примера иридия, загрязненного рутением, настолько изменяют первоначальную реакцию металлов, что ни тот, ни другой не могут быть открыты обычными средствами. Поэтому представляется чрезвычайно важным установить реакции чистых металлов и затем уже изучать те изменения, которые претерпевают эти первоначальные реакции от примесей металлов той же группы. Только таким способом и будет возможно из хаоса необычных явлений, с которыми нам приходится иметь дело при точном исследовании платиновых остатков, найти правильный выход

и в случае, если там оказался бы еще новый металл, открыть его. Поэтому я пройду здесь всю шкалу реакций для того, чтобы можно было видеть в каких случаях мои исследования совпадают с исследованиями других химиков и в каких они отклоняются. При этом я буду следовать тому порядку, который избрал Г. Розе в своем учебнике аналитической химии, но исключу некоторые менее важные реагенты, напр. углекислые щелочи, которые в общем действуют как свободные основания, и вместо них включу более существенные, как, напр., дубильная кислота, роданистый калий и уксуснокислый свинец.

При реакциях с растворами платиновых металлов крайне необходимо, после прибавления реагтива, не только оставлять стоять испытуемую жидкость при обыкновенной температуре, но и необходимо также нагревать ее до кипения, так как некоторые реагенты, которые при обыкновенной температуре совершенно не действуют, при нагревании до кипения дают превосходнейшую реакцию, и тем более это следует делать, что соединения платиновых металлов с хлором совсем не так легко разлагаются, как хлориды других металлов; так, кислородными кислотами обычным способом они едва разлагаются; и даже щелочи действуют на них лишь очень медленно. Здесь я подвергну исследованию лишь хлориды платиновых металлов, ибо только они имеют значение для практики, так как при переведении в растворимое состояние эти металлы всегда получаются в форме хлоридов. Небольшое количество известных до сих пор кислородных солей для практики имеют лишь второстепенный интерес.

Родий.

Для опытов применялись две соли: хлорородиат натрия $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{NaCl} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ и аммониевая соль $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ²⁾.

Раствор обладает темной, малиново-красной с фиолетовым оттенком окраской; при нагревании окраска изменяется и переходит в слегка коричневатую. Это явление ближе разбирается в главе VI.

1. Действие щелочей. а) *Едкое кали*. Если к довольно концентрированному раствору одной из вышеуказанных солей

1) $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. (Примеч. переводчика).

2) $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. (Примеч. переводчика).

прибавить очень небольшое количество раствора едкого кали, то сперва через некоторое время образуется кристаллический, вишнево-красный осадок, который представляет собою смесь гидрата окиси родия и хлорородиата калия $Rh_2Cl_3 \cdot 2KCl + 2H_2O^1$). После продолжительного стояния или тотчас при нагревании жидкость становится желтой и выпадает лимонно-желтый гидрат окиси родия. В растворе остается еще много родия, так как эта окись растворима в едком кали. Если же к родиевому раствору прибавить сразу большой избыток раствора едкого кали, то никакого осадка не образуется и красная жидкость постепенно окрашивается в лимонно-желтый цвет, остается прозрачной и из нее ничего не осаждается, даже при нагревании. Если в этот раствор пропускать хлор, то выпадает черно-зеленый гидрат двуокиси родия, который обладает свойствами перекиси, растворяется в соляной кислоте с темнозеленою окраской и при нагревании переходит, с выделением хлора, в обыкновенный красный хлорид. Если к родиевому раствору прибавить избыток едкого кали так, чтобы все осталось в растворе, и прибавить несколько капель спирта, то образуется при обыкновенной температуре черный осадок, который ближе еще не исследован, но который, по всей вероятности, должен быть восстановленным родием. Эта реакция является характерной для родия, так как, хотя некоторые другие металлы при подобных условиях и дают эту реакцию, однако, она происходит лишь при нагревании. Об этом отношении родия к едкому кали нельзя ничего узнать, если читать данные других химиков. Из этих данных вполне ясно видно, что в руках этих химиков был родий, содержащий иридий. Однако, и такой родий дает довольно хорошую родиевую реакцию, если только прибавлять очень немного едкого кали и затем оставить стоять некоторое время без нагревания. Хотя осадок получается и не столь красивым лимонно-желтым, однако, его все-же можно признать за осадок гидрата окиси родия.

b) *Аммиак*. Явления те же самые, что и с едким кали, только аммониевая соль не выпадает, но по прошествии некоторого времени красная жидкость мутнеет, затем становится лимонно-желтою и из нее точно так же выпадает гидрат окиси родия. Берцелиус принял этот осадок за соединение указанного окисла.

¹⁾ $K_3RhCl_6 \cdot H_2O$. (Примеч. переводчика).

с аммиаком, чего не произошло бы, если бы он его проанализировал. Это не что иное, как гидрат окиси, к которому примешана небольшая часть аммиачного хлористого родия, в чем я убедился неоднократными анализами. Аммиачный хлористый родий представляет собою растворимое в воде сильное основание, которое я получил при помощи указанного позднее метода. Жидкость, из которой была осаждена аммиаком окись родия, окрашена в ярко желтый цвет и содержит еще много родия в растворенном состоянии в форме аммиачного хлористого родия или, что более вероятно, в виде аммиачной окиси родия, которая представляет собою сильное основание и разлагает при нагревании хлористый аммоний с выделением аммиака, причем сама переходит в хлористое соединение, или в хлороаммиакат. Вот почему, если жидкость выпарить досуха, то получается масса, из которой вода извлекает хлористый аммоний, в то время как трудно растворимый, лимонно-желтый, кристаллический, аммиачный, хлористый родий = $Rh_2Cl_3 + 5NH_3$ ¹⁾ остается. Действие аммиака на родиевую соль является следующим: он осаждает родий так же, как и другие металлы из их хлористых соединений, причем образуется хлористый аммоний; образовавшаяся окись отчасти осаждается, отчасти соединяется с избытком аммиака, образуя основание, которое позднее действует, как это было выше указано, на хлористый аммоний; и, под конец, выделяется в виде труднорастворимого соединения. Эта малая растворимость говорит за только что высказанный взгляд, так как если бы аммиак непосредственно связывался бы с хлористым родием, то он должен был бы, благодаря этой малой растворимости, выделиться сразу же при начале реакции. Это действие аммиака на хлористый родий является, до известной степени, основным типом действия его на хлориды прочих платиновых металлов, на хлорную и хлористую платину, на хлористый палладий, на треххлористый и четыреххлористый иридий и, вероятно, также на хлористые соединения рутения и осмия. Если на эти хлороаммиакаты подействовать окисью серебра, то в растворе получаются основания. Из низших хлористых соединений с аммиаком, путем прямого действия

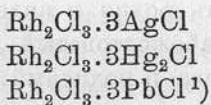
1) $[Rh\ 5NH_3\ Cl]\ Cl_2$ — хлорпентаминхлорид родия. (Примеч. переводчика).

хлора, могут быть получены высшие хлористые металлоаммиакаты и из этих последних, действием окиси серебра,— соответствующие основания.

Если прибавить много аммиака к разбавленному родиевому раствору, то почти все растворяется и лишь незначительная муть указывает на образование осадка. При выпаривании этот раствор нацело переходит в аммиачный хлорид родия. Если к раствору родиевой соли прибавить спирта, то никакого восстановления не происходит ни при обыкновенной температуре, ни при нагревании.

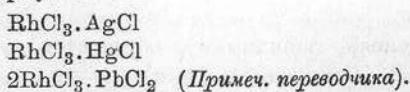
2. Бура и фосфорнокислый натрий по своему действию на родиевые соли примикиают к едкому кали; при обыкновенной температуре они хотя и осаждают окись, но только после довольно продолжительного времени, зато при нагревании — тотчас. Но они не растворяют образовавшихся осадков, которые содержат следы кислот этих солей. Бура является лучшим осадителем для родия, причем весь родий выпадает в осадок. Эти соли действуют, по всей вероятности, благодаря тому, что они распадаются на кислые соли и освобождающаяся часть едкого натра действует как едкое кали.

3. Азотнокислое серебро и закись ртути, а также уксуснокислый свинец, реагируют подобным же образом. Образуются красные осадки, в которых щелочной металл двойной родиевой соли замещается этими металлами. Мы получаем, таким образом, следующие соединения:



Хотя эти осадки еще не анализированы, однако нет никакого сомнения, что их состав таков, потому что аналогичного же состава хлористая соль иридия, которая изоморфна с родиевою солью и ведет себя так же, как последняя, дает такие же соединения, которые, будучи проанализированы, показали тот же самый состав.

1) Переходя на современный химический язык, эти соединения должны были бы иметь формулы:



4. Иодистый калий изменяет красную окраску в желтую, причем раствор кажется менее окрашенным; только спустя продолжительное время, через несколько часов, жидкость постепенно темнеет и по прошествии дня выпадает черно-коричневый осадок иодистого родия. При нагревании образование этого осадка происходит тотчас.

5. Железосинеродистый и железистосинеродистый калий действуют подобным же образом, причем сначала они не производят никакого изменения и лишь через некоторое время красная окраска изменяется в желто-коричневую; при нагревании образуется более темная зелено-коричневая окраска.

6. Роданистый калий окрашивает раствор в шафранно-желтый цвет; при кипячении никакого изменения не происходит.

7. Муравьинокислый натрий сначала обесцвечивает раствор, при нагревании же легко восстанавливается родий.

8) Сернокислое железо закисное не восстанавливает при нагревании родия, но только окрашивает жидкость в желтый цвет.

9) Дубильная кислота при нагревании с раствором родия не дает заметной реакции.

10) Сероводород. Если смешать раствор родиевой соли с двойным объемом сероводородной воды, то сперва красная окраска превращается в коричневато-желтую; и только спустя довольно долгое время (12 часов) осаждается небольшое количество сернистого родия. Если же жидкость нагреть, то тотчас выпадает большая часть родия в виде черного Rh_2S_3 ¹⁾. Жидкость окрашена в слабожелтоватый цвет. Если пропускать сероводород в виде газа в родиевый раствор, то только через продолжительное время происходит помутнение и выпадает сернистый родий.

11. Сернистый аммоний, если он уже желтый, не образует сперва никакого осадка; затем жидкость обесцвечивается, далее появляется желтая муть и позднее выпадает коричнево-красный сернистый металл. При нагревании этот коричнево-красный осадок выпадает сразу из раствора.

12. При сплавлении металлического родия с кислым сернокислым калием получают массу, которая в горячем

¹⁾ В этих условиях, повидимому, образуется сульфидрат такого состава: $Rh_2S_3 \cdot 3H_2S$. (Примеч. переводчика).

состоянии темно-пурпурово-красная, при охлаждении становится светло-желтою. Из раствора этой массы в воде аммиак осаждает почти весь родий в виде светло-желтого гидрата окиси родия. Переведение родия в растворимое состояние этим способом является очень хлопотливым и требует громадного количества сплавлений до тех пор, пока растворится весь родий.

13. При сплавлении с едким кали и селитрой родий превращается в кофейно-коричневую двуокись, которая не изменяется при обработке кислотами и не растворима в них. Щелочи на нее также не действуют.

14. При испытании с фосфорной солью при помощи паяльной трубки родий дает бесцветный перл, в котором заметен белый металлический скелет. Попутно, чтобы не возвращаться обратно к этой пробе при других металлах, я должен заметить, что все платиновые металлы ведут себя таким же образом и не дают окрашенных стекол.

Иридий.

Для опытов хлороиридит натрия $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{NaCl} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾, получение которого будет изложено позднее, был переведен при помощи азотной кислоты в хлороиридат для того, чтобы получить более концентрированный раствор, так как калиевая соль последнего очень трудно растворима. Найденные мною уклонения в свойствах иридия по отношению к старым данным уже были ранее мною опубликованы. Поэтому, если здесь я еще раз и повторяю уже сказанное, то делаю это ради полноты и лишь с той целью, чтобы дополнить мои прежние данные. Раствор этой соли имеет темную коричнево-красную окраску; в разбавленном состоянии он желтый.

1. Действие щелочей. а) *Едкое кали*. Действие едкого кали на иридий является совершенно своеобразным и уклоняющимся от общего правила, а именно, при этом происходит восстановление коричневого хлорида в оливково-зеленый треххлористый иридий, с образованием хлорноватистокислого калия. Этим объясняется до сих пор не выясненный вопрос об обесцвечивании иридия при действии щелочей. Если к концентрированному раствору хлорного иридия прилит избыток едкого кали, то сперва получается темный, вишнево-красный, кристаллический, очень

1) $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. (Примеч. переводчика).

тонко раздробленный осадок хлороиридата калия, который, однако, позднее растворяется с оливково-зеленою окраской, не оставляя коричневого остатка (в аналитической химии Розе упоминается об этом осадке; однако, он может происходить только от примесей). При нагревании жидкость становится светлее, почти бесцветной, затем принимает красную, фиолетовую окраску и, наконец, с поглощением кислорода, из нее выпадает синий гидрат окиси иридия. Если к иридиевому раствору, обесцвеченному едким кали, прибавить несколько капель спирта, то при обыкновенной температуре он остается неизмененным, при нагревании же, однако, тотчас выпадает весь иридий в виде черного осадка.

b) *Аммиак* с иридиевым раствором дает то же самое явление, как и едкое кали, с тою только разницей, что здесь не образуется хлорноватистой соли и процесс расщепления здесь сложнее. Здесь точно так же происходит аналогичное изменение окраски и поглощение кислорода, а также и выделение синего окисла; однако в жидкости, так же как и при родии, образуется соединение гидрата окиси иридия с аммиаком, представляющее собою сильное основание, хлористое производное которого, однако, из этого раствора путем выпаривания получено быть не может, так как к нему примешивается гидрат окиси иридия. Другим способом, который более подробно будет разобран в главе „Платиновые основания“, я получил из треххлористого иридия аммиачное соединение $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 5\text{NH}_3$, и из последнего — основание $\text{Ir}_2\text{O}_3 + 5\text{NH}_3$ ¹⁾.

2. Бура и фосфорнокислый натрий действуют, как едкое кали: происходит обесцвечивание, однако, при обыкновенной температуре осадка не образуется; лишь после продолжительного кипячения раствор окрашивается в синий цвет и, наконец, также выпадает синяя окись иридия, которая содержит часть тех кислот, из которых состоят эти соли. Благодаря этому свойству буру можно употреблять в качестве реактива для отделения родия от иридия; она раньше мною и применялась для этого; однако мой новый метод делает все прочие методы излишними.

3. Азотнокислое серебро. Эту удивительную и особенно характерную для иридия реакцию я точно описал в своем

1) $[\text{Ir}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Ir}5\text{NH}_3\text{OH}](\text{OH})_2$. (Примеч. переводчика).

прежнем сообщении и старался объяснить происходящие при этом явления. А именно, от этого реагента в иридиевом растворе образуется темносиний осадок, который быстро обесцвечивается и после этого имеет состав $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{AgCl}^1$.

4. Азотнокислая закись ртути. От этого реагента образуется светлый охрово-желтый (не коричневый) осадок, который состоит из $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{Hg}_2\text{Cl}^2$. В оливково-зеленом растворе треххлористого иридия образуется точно такой же осадок.

5. Уксуснокислый свинец образует коричневатый осадок, в котором содержится весь иридий; вероятно это соединение состоит из $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 3\text{PbCl}^3$.

6. Иодистый калий сперва обесцвечивает раствор; далее, спустя продолжительное время, жидкость становится темнее и через 24 часа осаждается иодистый иридий. При нагревании это соединение образуется сразу.

7. Железистосинеродистый калий обесцвечивает иридиевый раствор. При нагревании образуется желтовато-белая муть.

8. Железосинеродистый калий не производит никакого изменения; при нагревании раствор принимает желто-зеленую окраску без образования какого-либо осадка.

9. Цианистая ртуть сперва не производит изменения окраски; лишь при нагревании происходит обесцвечивание.

10. Роданистый калий не изменяет раствора.

11. Дубильная кислота очень быстро восстанавливает раствор четыреххлористого иридия в треххлористый, далее, даже при нагревании не происходит никакого изменения.

12. Муравьинокислый натрий восстанавливает иридий при нагревании.

13. Сернокислое железо закисное при нагревании обесцвечивает раствор, не восстанавливая металла.

14. Сернистый водород сразу обесцвечивает раствор четыреххлористого иридия, причем последний, с выделением серы, переходит в треххлористый. Это — лучший восстановитель.

1) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{AgCl}$. (Примеч. переводчика).

2) Принимая во внимание валентность ртути = 1, нужно формулу этого соединения написать так: $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{HgCl}$. (Примеч. переводчика).

3) Если принять во внимание валентность иридия и свинца, то эту формулу следует переписать так: $2\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{PbCl}_2$. (Примеч. переводчика).

Если раствор кипятить, то сернистый иридий не осаждается, и лишь спустя продолжительное время выпадает немного этого соединения. Это свойство характерно для иридия; оно находит себе аналогию в свойствах рутения, который точно так же восстанавливается, но только из треххлористого в двуххлористый. Хлориды прочих платиновых металлов переводятся при этом не в низшие хлористые соединения, а прямо осаждаются, хотя иногда и с трудом, в виде сернистых металлов.

15. Сернистый аммоний ведет себя так же, как и сернистый водород, с тою только разницей, что при нагревании образует светлокоричневую муть и такого же цвета осадок; хотя осажденный сернистый иридий и растворяется в сернистом аммонии, однако, при нагревании этот осадок всегда вновь появляется.

16. Иридий при сплавлении с едким кали и селитрою образует черную массу, которая, по охлаждении и растворении в воде, образует синюю жидкость. Эта реакция не всегда удается. Нужно брать много едкого кали и не слишком много селитры, так как синий основной иридат калия нерастворим в растворе селитры. Однако, синяя реакция всегда происходит, если нерастворимый остаток облить азотной кислотою и нагреть.

17. Расплавленный кислый сернокислый калий не растворяет иридия.

Осмий.

Хлороосмиат калия в растворе обладает светлой лимонно-желтой окраской и является наименее окрашенным из растворов всех платиновых металлов.

Так как из всех платиновых металлов осмий может быть легче всего получен в чистом состоянии, то нужно было бы думать, что здесь не может произойти никаких уклонений в реакциях; однако, несмотря на это, в своих опытах я обнаружил некоторые различия от тех данных, которые имеются в аналитической химии Розе. Так как нельзя предположить, чтобы такой точный химик, как Розе, который, конечно, часто проделывал эти реакции, мог ошибаться или что он работал с не чистыми материалами, — то я не могу дать какого-либо объяснения этому обстоятельству, ибо я также применял для своих опытов совершенно чистую, кристаллизованную в виде больших октаэдров осмивую соль, которая была приготовлена из совершенно чистой осмивовой кислоты.

Реакции

По моим опытам:	По опытам Г. Розе:
<p>1. Действие щелочей. а) <i>Едкое кали.</i> Если прибавить к возможно более концентрированному осмииевому раствору едкого кали, то жидкость мутнеет и из нее выпадает желто-коричневый хлоросмиат калия, так как эта соль труднее растворима в растворе едкого кали, нежели в воде, и от едкого кали не сразу разлагается. При нагревании начинается растворение и разложение соли; жидкость становится прозрачной и бесцветной, затем синей и, наконец, из нее внезапно выпадает черный гидрат окиси осмия¹⁾. Если осмииевый раствор обработать большим избытком раствора едкого кали, то и здесь происходит помутнение вследствие выделения осмииевой соли, и при нагревании этот раствор ведет себя так же, как и прежний, но только здесь видно, что выделяющийся окисел имеет синий цвет, так как здесь он распределяется в большом количестве жидкости. Если к такому раствору осмииевой соли в едком кали прибавить несколько капель спирта, то при обыкновенной температуре редукции не происходит.</p> <p>б) <i>Аммиак.</i> Если к осмииевому раствору прибавить несколько капель аммиака, то никакой реакции не происходит; при нагревании же тотчас выпадает черный</p>	<p>Эти реакции хорошо совпадают с данными Розе.</p> <p>Также совпадает с данными Розе.</p>
<p>¹⁾ В этих условиях выпадает, повидимому, осадок гидрата двуокиси осмия $\text{Os}(\text{OH})_4$. (Примеч. переводчика).</p>	

По моим опытам:

По опытам Г. Розе:

окисел¹⁾, часть которого остается в растворе.

Если к осмиеевому раствору сразу прибавить много аммиака, то жидкость остается неизмененной и прозрачной; однако, через некоторое время появляется белая муть. Если теперь нагреть, то жидкость окрашивается в более темный цвет и из нее выпадает грязный беловато-желтый осадок, вероятно, представляющий собою соединение хлористого осмия с аммиаком, из которого может быть получено соответствующее осмиеевое основание.

2. Бура и фосфорнокислый натрий действуют одинаково: сначала реакция не происходит, через некоторое же время выпадает окись осмия²⁾; при нагревании реакция происходит тотчас.

3. Азотнокислое серебро образует темный оливково-зеленый осадок, который содержит весь осмий, так как отстоявшаяся жидкость бесцветна. Если сюда прибавить аммиака, то хлористое серебро растворяется и выпадает кирпично-красный кристаллический осадок (по всей вероятности, мелко раздробленный хлороосмият аммония).

4. Азотнокислая закись ртути дает светлый коричнево-красноватый осадок, который точно так же содержит весь осмий.

Также совпадает с данными Розе.

То же самое у Розе.

По Розе — черный осадок, который от аммиака становится красновато-коричневым, от азотной же кислоты принимает первоначальную черную окраску.

По Розе — желтовато-белый осадок.

1) По позднейшим данным (1863) Клаус предполагает, что здесь образуется гидрат такого состава: $\text{OsO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в чистом состоянии, впрочем, не выделенный. (Примеч. переводчика).

2) Вероятно $\text{Os}(\text{OH})_4$. (Примеч. переводчика).

По моим опытам:	По опытам Г. Розе.
5. Иодистый калий быстро окрашивает раствор в более темный цвет, который позднее принимает, без образования осадка, темную пурпурово-красную окраску, не изменяющуюся также при нагревании. Эта реакция очень характерна для осмия.	По Розе — сначала никакой реакции, затем — черный осадок и синяя окраска.
В последних трех реакциях заключается главное различие моих данных от данных Розе; в остальных реакциях эти данные более или менее совпадают.	
6. Уксусокислый свинец не дает никакой реакции. Это чрезвычайно важная проба, так как она дает очень верный критерий относительно чистоты моего препарата, ибо все прочие платиновые металлы, за исключением платины, дают с этим реагентом богатые осадки.	
7. Железистосинеродистый калий при обычной температуре не дает реакции; при нагревании же сперва вызывает хромово-зеленое, затем темносинее, как при железных солях, окрашивание.	Как и у Розе; только он не заметил синего окрашивания.
8. Железосинеродистый калий точно так же сперва не дает реакции; при нагревании же образуется темно-зеленое окрашивание.	Точно так же и у Розе.
9. Цианистая ртуть сначала не образует изменения, при нагревании же появляется зеленая окраска и, наконец, черный осадок.	За исключением черного осадка то же самое и у Розе.
10. Роданистый калий окрашивает раствор лишь немного темнее.	
11. Дубильная кислота сначала не реагирует; при нагревании жидкость окрашивается в темносиний цвет (очень	Розе не делал этого опыта.

По моим опытам:	По опытам Г. Розе:
характерно, так как эта кислота не действует, кроме рутения, ни на один платиновый металл).	Розе не делал этого опыта.
12. Муравьинокислый натрий восстанавливает металлы при нагревании.	То же самое и у Розе.
13. Сернокислое закисное железо производит обесцвечивание и при сильном нагревании — восстановление, однако, с трудом.	У Розе — редукции нет.
14. Сернистый водород при обычной температуре сперва не производит изменения, и только позднее наступает окрашивание в коричневый цвет и выделение сернистого осмия. При нагревании тотчас же выпадает обильный черный сернистый металл. В жидкости еще содержится растворенный осмий в виде хлорида; последний также может быть далее разложен при обработке большим количеством сероводорода; при нагревании, однако, полного осаждения достигнуть очень трудно. Из этого видно, что H_2S иначе относится к хлористому осмию, чем к четыреххлористому иридию, который восстанавливается им до треххлористого.	То же самое у Розе.
15. Сернистый аммоний образует только небольшое помутнение, делая жидкость более темною; при нагревании осаждается сернистый осмий, который мало растворим в сернистом аммонии; однако, жидкость всегда содержит в растворе осмий.	
При большом избытке сернистого аммония сначала не происходит осаждения, а образуется только более сильное окрашивание; затем постепенно выпадает сернистый металл; однако жидкость остается более темноокрашенной, нежели в предыдущем опыте.	

16. Если сплавить осмий с селитрою и едким кали в платиновой ложечке на паяльной горелке, то получается черный с красноватым оттенком сплав, который при охлаждении становится почти бесцветным; если растворить этот сплав в воде, то получается коричневато-красный раствор, который содержит осмит или осмиат калия.

Рутений.

О реакциях рутения я уже сообщал ранее; здесь, ради полноты, я хочу повторить сказанное и добавить еще некоторые реакции, которые очень характерны. Для этих реакций применялся раствор хлорорутената калия $\text{Ru}_2\text{Cl}_8 + 2\text{KCl}^1$), который обладает цветом тinctуры опия (*Tinctura opii crocata*) и который по цвету нельзя отличить от раствора хлористого палладия.

1. Действие щелочей. а) *Едкое кали* нацело осаждает рутений в виде черного осадка, хотя отстоявшаяся жидкость обладает зеленою окраскою; если же жидкость профильтровать, то она проходит сквозь фильтр бесцветною и совершенно не содержит растворенного рутения. Отсюда следует, что в мелко раздробленном состоянии гидрат закиси рутения обладает зеленою окраской.

б) *Аммиак* ведет себя так же, как едкое кали, только при нем часть рутения остается в растворе. Если смешать рутениевый раствор с большим избытком аммиака, то все растворяется с зеленовато-коричневой окраской; при нагревании выпадает окись; однако, желто-окрашенная жидкость содержит еще много растворенного рутения, так как если к этой жидкости прибавить сернистого аммония, то осадка не происходит, при прибавлении же соляной кислоты выпадает коричневый сернистый рутений.

2. Бура и фосфорнокислый натрий осаждают окись рутения при нагревании; последняя соль осаждает уже при обычной температуре.

3. Азотнокислое серебро образует черный осадок, который постепенно обесцвечивается, при чем жидкость становится красною (*rosenroth*). Аммиак растворяет осажденное хлористое серебро и осаждает черную окись рутения.

¹⁾ K_2RuCl_5 . (*Примеч. переводчика*).

4 Азотнокислая ртуть закисная образует красный (rosenroth) осадок, тогда как отстоявшаяся прозрачная жидкость имеет коричневатую окраску.

5. Уксуснокислый свинец дает темный, почти черный, пурпурово-красный осадок, а отстоявшаяся прозрачная жидкость над ним окрашена в красный (rosenroth) цвет. Эта реакция очень характерна.

Из этих реакций следует, что рутений при обработке последними тремя реагентами ведет себя не так, как остальные платиновые металлы, которые нацело ими осаждаются, в то время как здесь часть рутения всегда остается в растворе.

6. Иодистый калий сначала не производит изменения, и лишь через некоторое время, или при нагревании, выпадает черный иодистый рутений Ku_2J_3 ¹⁾, который был проанализирован.

7. Железистосинеродистый калий сперва обесцвечивает раствор, который при нагревании становится хромово-зеленым.

8. Железосинеродистый калий образует красно-коричневое окрашивание.

9. Цианистая ртуть. Сперва не происходит никакой реакции; лишь через несколько часов жидкость окрашивается в хромово-зеленый цвет, и через 24 часа — в синий. Присутствие иридия делает эту реакцию более интенсивной. Если сразу по прибавлении реагента раствор прокипятить, то синяя окраска не образуется, но выпадает черный осадок.

10. Роданистый калий. Сперва реакции не происходит, затем наблюдается покраснение и переход в темное пурпурово-красное окрашивание; при нагревании эта окраска переходит в великолепнейшую фиолетовую окраску. Это одна из лучших реакций на рутений, так как роданистый калий почти совершенно не реагирует с прочими платиновыми металлами; очень жаль, что эта прекрасная реакция не удается, если рутений смешан с другими платиновыми металлами, иначе у нас было бы прекрасное средство для того, чтобы легко открыть рутений в смеси этих металлов. Только в том случае, если рутения очень много, примерно $\frac{1}{3}$ или $\frac{1}{2}$ от общего количества, эта реакция происходит.

1) RuJ_3 . (Примеч. переводчика).

11. Дубильная кислота при обычной температуре не действует; при нагревании разбавленные растворы принимают сине-зеленую окраску.

12. Муравьинокислый натрий и сернокислое закисное железо при нагревании обесцвечивают рутениевые растворы, но не восстанавливают до металла.

13. Металлический цинк окрашивает раствор в индигосиний цвет, затем выпадает рутений и жидкость становится бесцветной.

14. Сернистый водород. Если пропускать газ в концентрированный раствор треххлористого рутения, то сначала не происходит никакого действия, лишь через некоторое время осаждается светло-окрашенный сернистый рутений (вероятно смесь серы и черно-коричневого сернистого рутения), который в течение операции становится все темнее и темнее, в то время как раствор принимает темносинюю окраску. С сероводородной водою нельзя с достаточной ясностью наблюдать эту реакцию, так как раствор становится слишком разбавленным. Хотя через несколько часов и выпадает черно-коричневый сернистый рутений, однако, отстоявшаяся жидкость имеет лишь слабый намек на синеватую окраску.

15. Сернистый аммоний тотчас осаждает рутений в виде сернистого металла, однако, в растворе еще остается некоторая часть рутения.

16. При сплавлении с едким кали и селитрою получается черно-зеленая масса, которая растворяется в воде с оранжево-желтой окраскою и с азотной кислотою образует черный осадок.

17. Если раствор хлорорутената калия в воде оставить некоторое время стоять, то жидкость мутнеет, становится черной и из нее выпадает черная хлорокись. Это разложение наступает тотчас, если раствор нагреть.

Палладий.

Для опытов употреблялся раствор чистого хлористого палладия, который подобно раствору хлористого рутения обладает вяжущим вкусом и померанцево-желто-коричневой окраской, так что этот раствор нельзя в этом отношении отличить от рутениевого раствора.

1. Действие щелочей. а) *Едкое кали* осаждает коричневый гидрат закиси, который растворим в избытке реактива, но при нагревании снова выпадает.

б) *Аммиак*, прибавленный в избытке, не производит осадка, но образует бесцветную жидкость, которая при насыщении соляной кислотою дает желтый осадок хлористого палладозамина. Небольшое количество аммиака образует кристаллический мясо-красного цвета осадок хлораммиаката, который растворяется в аммиаке с образованием бесцветной жидкости.

2. Бура и фосфорнокислый натрий действуют так же, как едкое кали, хотя сначала и не происходит реакции; однако, через некоторое время выпадает желто-коричневый гидрат закиси. Если раствор нагреть, то весь палладий выпадает в виде желатинозного осадка гидрата закиси, при чем этот осадок растворим в избытке реактива. Бура представляет собою самый лучший осадитель для палладия.

3. Азотнокислое серебро дает бело-желтый осадок.

4. Азотнокислая закись ртути образует черно-серый осадок.

5. Уксуснокислый свинец образует желтоватый осадок, растворимый в избытке реактива.

6. Иодистый калий действует на палладий сильнее всего, так как ни один платиновый металл не осаждается так легко, как палладий, который при этом выпадает в виде черного иодистого палладия.

7. Железистосинеродистый калий. От этого реагента палладиевый раствор принимает хромово-зеленую окраску; при нагревании все превращается в темновзеленую твердую массу.

8. Железосинеродистый калий окрашивает раствор в более темный коричневый цвет; при нагревании все превращается в темнокоричневый твердый студень.

9. Цианистая ртуть образует известный желтовато-белый слизистый осадок цианистого палладия, который легко растворим в кислотах и аммиаке.

10. Роданистый калий не производит почти никакой реакции, даже при нагревании.

11. Дубильная кислота не производит изменения.

12. Муравьинокислый натрий чрезвычайно легко восстанавливает палладий при нагревании.